

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 564 262**

51 Int. Cl.:

A01N 25/04 (2006.01)
A01N 25/12 (2006.01)
A01N 25/28 (2006.01)
A01N 43/40 (2006.01)
A01N 43/653 (2006.01)
A01N 43/70 (2006.01)
A01N 43/90 (2006.01)
A01P 13/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.08.2011 E 11815244 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.12.2015 EP 2600713**

54 Título: **Composiciones pesticidas de partículas mesoscópicas con actividad potenciada**

30 Prioridad:

05.08.2010 US 370838 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

21.03.2016

73 Titular/es:

**DOW AGROSCIENCES, LLC (100.0%)
9330 Zionsville Road
Indianapolis, IN 46268, US**

72 Inventor/es:

**EHR, ROBERT J.;
KALANTAR, THOMAS H.;
LIU, LEI;
SCHMIDT, DALE C.;
ZHANG, QIANG y
ZHAO, MIN**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 564 262 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones pesticidas de partículas mesoscópicas con actividad potenciada

Campo de la invención

- 5 Se describen varios aspectos relacionados con composiciones pesticidas con actividad mejorada que consisten en partículas mesoscópicas combinadas con adyuvantes, adyuvantes penetrantes, aceites o sus mezclas y métodos para su preparación.

Antecedentes

- 10 Los ingredientes activos pesticidas agrícolas modernos, incluyendo fungicidas, insecticidas, acaricidas, herbicidas y protectores, así como los reguladores del crecimiento y nutrientes, se formulan típicamente como formulaciones líquidas o sólidas. Estas formulaciones se diseñan de forma que sean convenientes para su utilización por el productor o el usuario final y que la actividad biológica inherente del ingrediente activo se exprese adecuadamente.

Compendio

- 15 El término "ingrediente activo agrícola, (IA)", como se usa en la presente memoria se refiere a un producto químico usado en agricultura, horticultura y control de plagas para la protección de cultivos, plantas, estructuras, animales y humanos frente a organismos no deseados, tales como patógenos fúngicos y bacterianos de las plantas, malas hierbas, insectos, ácaros, algas, nematodos y similares. Específicamente, los ingredientes activos usados para estos objetivos incluyen fungicidas, bactericidas, herbicidas, insecticidas, acaricidas, alguicidas, nematocidas y fumigantes. El término "ingrediente activo agrícola" también incluye los repelentes y atrayentes de insectos y feromonas, modificadores de la fisiología o de la estructura de las plantas, atrayentes de zoosporas y protectores herbicidas.

- 20 El término "meso" como se utiliza en la presente memoria describe partículas, cápsulas o gotas que tienen un diámetro medio en volumen de entre aproximadamente 30 nanómetros (nm) y aproximadamente 500 nm. El término "mesopartícula" como se usa en la presente memoria describe cápsulas, partículas de núcleo-corteza o partículas de matriz que tienen un diámetro medio en volumen de entre aproximadamente 30 nm y aproximadamente 500 nm.

- 25 El término "partícula de núcleo-corteza" como se usa en la presente memoria describe una partícula con un núcleo líquido o sólido que contiene un ingrediente activo agrícola y una corteza exterior que encapsula o recubre parcial o totalmente al núcleo.

El término "cápsula" como se usa en la presente memoria describe una partícula de núcleo-corteza con un núcleo líquido que contiene un ingrediente activo agrícola y una corteza exterior que encapsula o recubre parcial o totalmente al núcleo.

- 30 El término "partícula de matriz" como se usa en la presente memoria describe una partícula que consiste en un ingrediente activo agrícola dispersado en una matriz polimérica sólida tal como, por ejemplo, un polímero de látex sintético.

El término "aproximadamente" significa un intervalo de más o menos 10 por ciento, p. ej. aproximadamente 1 incluye valores de 0,9 a 1,1.

- 35 El término "débilmente soluble en agua" como se usa en la presente memoria significa ingredientes activos agrícolas con solubilidad en agua de menos de aproximadamente 1.000 ppm. Preferiblemente, el ingrediente activo débilmente soluble en agua tiene una solubilidad en agua de menos de 100 ppm, más preferiblemente menos de 10 ppm.

- 40 El término "disolvente inmiscible en agua" como se usa en la presente memoria significa un disolvente o mezcla de disolventes con una solubilidad en agua de aproximadamente 10 g/100 mL o menos.

El término "esencialmente no tensioactivo" como se usa en la presente memoria significa una concentración de tensioactivo de menos de 1 por ciento en peso con respecto a la fase oleosa y más preferiblemente menos de 0,5 por ciento en peso de un tensioactivo con respecto a la fase oleosa.

- 45 El término "tensioactivo" como se usa en la presente memoria significa una sustancia usada para crear y/o estabilizar una emulsión. Los tensioactivos incluyen no iónicos, aniónicos, catiónicos o combinaciones de no iónicos y aniónicos o no iónicos y catiónicos. Los ejemplos de tensioactivos adecuados incluyen laurilsulfatos de metales alcalinos tales como el dodecilsulfato de sodio, sales de ácidos grasos con metales alcalinos tales como el oleato de sodio y el estearato de sodio, alquilbencenosulfonatos de metales alcalinos tales como el dodecylbencenosulfonato de sodio, tensioactivos no iónicos de polioxietileno y tensioactivos de amonio cuaternario. Las fuentes de referencia convencionales a partir de las que los expertos en la técnica pueden elegir tensioactivos adecuados, sin limitarse a los tipos mencionados anteriormente, incluyen Handbook of Industrial Surfactants, cuarta edición (2005) publicado por Synapse Information Resources Inc., y McCutcheon's Emulsifiers and Detergents, ediciones norteamericana e internacional (2008) publicado por MC Publishing Company.
- 50

El término “adyuvante” como se usa en la presente memoria se refiere a sustancias que pueden aumentar la actividad biológica del ingrediente activo, pero que por sí mismas no son significativamente activas biológicamente. Los adyuvantes contribuyen a la eficacia del ingrediente activo, por ejemplo, aumentando la liberación y absorción de un herbicida en una mala hierba objetivo produciendo a un control biológico aumentado. Los adyuvantes, en forma de sólidos o líquidos, pueden ser incorporados directamente en la formulación de un ingrediente activo agrícola o se pueden añadir a una disolución acuosa del ingrediente activo agrícola formulado para proporcionar resultados mejorados del producto tras su aplicación. Los adyuvantes utilizados generalmente pueden incluir, por ejemplo, tensioactivos, pulverizadores, fluidos penetrantes, aceites derivados del petróleo y de plantas y disolventes y agentes humectantes. Los ejemplos de adyuvantes usados generalmente incluyen, pero sin limitarse a ellos, aceite de parafina, aceites de pulverización hortícola (p. ej., aceite de verano), aceite de colza metilado, aceite de soja metilado, aceite vegetal altamente refinado y similares, ésteres de ácido graso poliólicos, ésteres polietoxilados, alcoholes etoxilados, fenoles etoxilados tales como etoxilatos de nonilfenol, alquilpolisacáridos y mezclas, etoxilatos de amina tales como Ethomeen T/25™ y Armoblend AB600™ (Akzo-Nobel), etoxilatos de éster de ácido graso de sorbitano, ésteres de polietilenglicol tal como PEG (Huntsman) y Polyglycol 26-2™ (The Dow Chemical Co.), tensioactivos con base de organosilicona tales como Boost™ (Dow AgroSciences, LLC), terpolímeros de acetato de vinilo y etileno, ésteres etoxilados de alquilarilfosfato tales como Lubrol 17^a17™ y Atlox MBA 13/10™ (Uniquema) y Rhodafac RS610™ (Rhodia) y similares. Estos y otros adyuvantes se describen en “Compendium of Herbicide Adjuvants”, 9ª edición, editado por Bryan Young, Dept. of Plant, Soil and Agricultural Systems, Southern Illinois University MC-4415, 1205 Lincoln Drive, Carbondale, IL 62901, que está disponible para su visualización en internet <http://www herbicide-adjuvants.com/>. Además, el Handbook of Industrial Surfactants, y el McCutcheon’s Emulsifiers and Detergents, como se ha citado en la presente memoria, son dos fuentes adicionales para algunos de los tipos de adyuvantes descritos en la presente memoria.

El término “fluido penetrante” como se usa en la presente memoria se refiere a materiales que aumentan la capacidad de un ingrediente activo agrícola para penetrar en o a través de la superficie de una planta. Los fluidos penetrantes típicos son aceites parafínicos, aceites agrícolas, aceites de semillas o aceites de semillas metilados que son capaces de disolver o penetrar las capas cerasas en las hojas. Los fluidos penetrantes también incluyen estos tipos de aceites mezclados con de 0,5 a aproximadamente 40% de emulsionantes o tensioactivos para aumentar adicionalmente su utilidad y eficacia. Los ejemplos de fluidos penetrantes incluyen, pero sin limitarse a ellos, concentrados de aceite agrícola, tales como Agri-dex™ (Helena Chemical Co.), concentrado de aceites agrícolas (Helena Chemical Co. y otros), Herbimax™ (Loveland Products Inc.), Penetrator™ (Helena Chemical Co.) y aceite Uptake™ (Dow AgroSciences, LLC). Los aceites vegetales etilados o metilados, tales como Hasten™ (Wilbur-Ellis Company), Tronic™ (Kalo, Inc.), Renegade™ (Wilbur-Ellis Company) y aceites vegetales modificados, y concentrados de aceites vegetales tales como Amigo™ (Loveland Products Inc.) y Peerless™ (Custom Chemicides).

El término “adyuvante incorporado” como se usa en la presente memoria se refiere a uno o más adyuvantes que se han añadido a una formulación particular, tal como una formulación granulada o líquida, en la etapa de elaboración del producto, más que en el punto de utilización del producto, tal como, por ejemplo a una disolución de pulverización. El uso de adyuvantes incorporados simplifica el uso de los productos agroquímicos por el usuario final reduciendo el número de ingredientes que se deben medir individualmente y aplicar.

El término “condensación interfacial” como se usa en la presente memoria significa una reacción entre dos intermedios orgánicos complementarios que tiene lugar en una interfaz entre dos líquidos inmiscibles en los que un líquido inmiscible se dispersa en el otro líquido inmiscible. Un ejemplo de una reacción de condensación interfacial se da en la patente estadounidense N° 3.577.515. Una cápsula de “núcleo-corteza” es una cápsula creada por una reacción de condensación interfacial que tiene lugar entre dos fases inmiscibles en las que la primera fase inmiscible es una fase dispersa, la segunda fase inmiscible es una fase continua, y la fase dispersa o núcleo está encapsulada en una corteza formada por la reacción de dos intermedios orgánicos complementarios que forman la corteza y la cápsula de núcleo-corteza se dispersa en la fase continua.

El término “reticulante” como se usa en la presente memoria significa una sustancia que inicia y facilita la reacción de los precursores poliméricos para formar una partícula de núcleo-corteza. El reticulante puede ser o no ser parte de la estructura del polímero que comprende la partícula de núcleo-corteza. Los ejemplos de reticulantes, como se usan en la presente memoria, incluyen agua, diaminas solubles en agua, poliaminas solubles en agua, poliaminoácidos solubles en agua, dioles solubles en agua, polioles solubles en agua y sus mezclas.

La presente descripción se refiere a nuevas composiciones de pesticidas que consisten en partículas mesoscópicas que contienen IAs y algunos adyuvantes tales como adyuvantes incorporados que se añaden directamente a la formulación o a una dilución acuosa de la formulación, tal como adyuvantes para mezcla en tanque para proporcionar una eficacia mejorada para el control de las plagas agrícolas. Se ha encontrado que las composiciones de mesopartículas que contienen dichos adyuvantes proporcionan una eficacia biológica mejorada en comparación con las composiciones de mesopartículas que no contienen dichos adyuvantes o con las formulaciones convencionales. Se ha encontrado que la adición de algunos adyuvantes, especialmente los adyuvantes penetrantes a las formulaciones de mesopartículas, proporcionan una eficacia incluso mayor que las formulaciones de mesopartículas que no contienen adyuvantes. Estas composiciones proporcionan una eficacia mejorada en comparación con las formulaciones convencionales del mismo ingrediente activo. Las partículas mesoscópicas están en un intervalo de tamaño de 30 a 500 nm y pueden tener distintas morfologías, incluyendo, pero sin limitarse a

ellas, mesocápsulas que contienen el ingrediente activo y partículas de mesomatrices que contienen el ingrediente activo. La presente descripción se refiere a formulaciones de mesopartículas que contienen ciertos adyuvantes incorporados y de formulaciones de mesopartículas en forma diluida mezcladas con ciertos adyuvantes antes de ponerlas en contacto con las plantas y de poner en contacto la planta en riesgo de un ataque de insectos o de enfermedades o una mala hierba agrícola con estas composiciones de forma que se controle de forma eficaz dichas plagas.

Un modo de realización de la presente descripción incluye una composición para el suministro de un ingrediente activo agrícola según la reivindicación 1, que comprende un adyuvante combinado con una mesocápsula, teniendo la mesocápsula una corteza polimérica, y un ingrediente activo agrícola débilmente soluble en agua, donde el ingrediente activo está incluido al menos parcialmente en la corteza polimérica, teniendo las mesocápsulas un diámetro de partícula medio en volumen entre aproximadamente 30 nm y aproximadamente 500 nm. El adyuvante es un adyuvante incorporado que comprende de 1 a aproximadamente 90% de la formulación o puede ser un adyuvante para mezcla en tanque que comprende de 0,05 a aproximadamente 5% de la disolución para pulverización diluida.

Todavía otro modo de realización de la presente descripción incluye una composición para la administración de un ingrediente activo agrícola que comprende una partícula de mesomatriz combinada con un adyuvante, comprendiendo la partícula de mesomatriz un ingrediente activo agrícola débilmente soluble en agua, donde el ingrediente activo está distribuido a través de una matriz polimérica, teniendo las partículas de mesomatriz un diámetro de partícula medio en volumen de aproximadamente 30 nm a aproximadamente 500 nm. El adyuvante es un adyuvante incorporado que comprende de 1 a aproximadamente 90% de la formulación o puede ser un adyuvante para mezcla en tanque que comprende de 0,05 a aproximadamente 5% de la disolución de pulverización diluida.

La presente descripción también se refiere a un método para el tratamiento o la profilaxis de una enfermedad fúngica en plantas con fungicidas formulados como mesopartículas y combinados con adyuvantes incorporados o para mezcla en tanque, en el que el método consiste en poner en contacto una planta, tejido vegetal, células vegetales o una semilla con una cantidad eficaz en agricultura de las composiciones mencionadas anteriormente empleando técnicas de aplicación o pulverización conocidas por los expertos en la técnica.

La presente descripción también se refiere a un método para el tratamiento o la profilaxis de infestaciones por insectos o ácaros en plantas con insecticidas y acaricidas formulados como mesopartículas y combinados con adyuvantes incorporados o para mezcla en tanque, en el que el método consiste en poner en contacto un insecto, un ácaro, una planta, tejido vegetal, células vegetales o una semilla con una cantidad eficaz en agricultura de las composiciones mencionadas anteriormente empleando técnicas de aplicación o pulverización conocidas por los expertos en la técnica.

La presente descripción también se refiere a un método para el tratamiento o la profilaxis de infestaciones de malas hierbas en cultivos agrícolas con herbicidas formulados como mesopartículas y combinados con adyuvantes incorporados o para mezcla en tanque, en el que el método consiste en poner en contacto una planta, tejido vegetal, células vegetales o una semilla con una cantidad eficaz en agricultura de las composiciones mencionadas anteriormente empleando técnicas de aplicación o pulverización conocidas por los expertos en la técnica.

Como se usa en la presente memoria, los términos "planta" y "cultivo agrícola" deben entenderse como cualquier planta propagada comercialmente ya sea producida por cultivo convencional, propagación vegetal o empleando técnicas de modificación genética.

Breve descripción de las figuras

FIG. 1. La figura 1 resume los componentes de las disoluciones madre de glicina y lisina que se prepararon y se usaron para sintetizar las mesocápsulas de ejemplo descritas en la presente memoria.

FIG. 2. La figura 2 resume los compuestos que se combinaron con el fin de sintetizar las mesocápsulas de ejemplo descritas en la presente memoria.

FIG. 3. La figura 3 resume los compuestos que se combinaron con el fin de sintetizar las mesocápsulas que contienen 328255-92-1 como se describen en la presente memoria.

FIG. 4. La figura 4 resume los compuestos que se combinaron con el fin de sintetizar las partículas de mesomatriz de látex de ejemplo descritas en la presente memoria.

FIG. 6. La figura 6 incluye una lista de formulaciones de ejemplo de fungicidas en los que se ha analizado su eficacia como fungicida; la tabla lista las formulaciones y proporciona una estimación del % en peso del ingrediente activo (IA) agrícola en cada formulación.

FIG. 7. La figura 7 resume los resultados del ensayo en las distintas formulaciones identificadas en la figura 6 en cuanto a su capacidad para curar y prevenir la enfermedad septoriosis en plantas de trigo producida por *Spectoria*

tritici en ensayos curativos de 2 días o de protección de 4 días, respectivamente.

FIG. 8. La figura 8 resume las relaciones de mejora de distintas formulaciones identificadas en la figura 6 con y sin adyuvante en cuanto a su capacidad para curar y prevenir la enfermedad septoriosis en plantas de trigo producida por *Spetoria tritici* en ensayos curativos de 2 días o de protección de 4 días, respectivamente.

- 5 FIG. 9. La figura 9 resume los resultados de ensayar en las formulaciones de mesocápsulas identificadas en la figura 6 su capacidad para evitar la enfermedad de la roya parda en plantas de trigo producida por *Puccinia recondita f. sp. Tritici* en ensayos de protección de 4 días.

- 10 FIG. 11. La figura 11 resume los resultados de ensayar en las formulaciones de mesopartículas identificadas en la figura 6 su capacidad para curar y prevenir la enfermedad de la roya parda en plantas de trigo producida por *Puccinia recondita f. sp. Tritici* en ensayos curativos de 2 días.

FIG. 12. La figura 12 resume los resultados de ensayar en varias formulaciones identificadas en la figura 6 su capacidad para prevenir la enfermedad septoriosis en plantas de trigo producida por *Spetoria tritici* en un ensayo de protección de 3 días.

- 15 FIG. 13. La figura 13 resume los resultados de ensayar en varias formulaciones identificadas en la figura 6 su capacidad para curar la enfermedad septoriosis en plantas de trigo producida por *Spetoria tritici* en un ensayo curativo de 3 días.

FIG. 14. La figura 14 resume los resultados de ensayar en varias formulaciones identificadas en la figura 6 su capacidad para controlar varias especies de malas hierbas en ensayos de pulverización después de su nacimiento.

Descripción

- 20 Con el objetivo de promover un entendimiento de los principios de la nueva tecnología, se hará referencia a continuación a sus modos de realización preferidos y se usará un lenguaje específico para describirlos.

- 25 El descubrimiento, desarrollo y producción de ingredientes activos (IAs) agrícolas eficaces y económicos, tales como fungicidas, insecticidas, herbicidas, modificadores de la fisiología o de la estructura de las plantas y similares, es solo una parte del desafío al que se enfrenta la industria agroquímica. También es importante desarrollar formulaciones eficaces de estos tipos de compuestos para permitir su aplicación eficiente y económica. Las consideraciones de coste por sí solas exigen una necesidad en continuo crecimiento de nuevas formulaciones y métodos para elaborar y usar los IAs. Esta necesidad es especialmente aguda cuando la eficacia de los IAs está limitada o cuando son difíciles de manipular y de aplicar tan eficazmente como se desea debido a problemas tales como la baja solubilidad en disoluciones acuosas, pequeña biodisponibilidad en y sobre las plantas e insectos o pequeña penetración en la superficie de la planta.

- 30 Una de las vías más efectivas para mejorar la eficacia de los IAs es aumentar la penetración de los IAs en la planta bien a través del sistema radical o bien a través de las superficies de los tallos y las hojas. A menudo esto implica la formulación de los IAs en forma soluble en agua. Sin embargo muchos IAs, que de otra manera serían eficaces, no son muy solubles en agua. Consecuentemente, una formulación que aumenta la penetración de IAs débilmente solubles en agua dentro y a través de las plantas tiene el potencial para aumentar la eficacia global de una amplia variedad de IAs incluyendo, por ejemplo, los IAs que no son muy solubles en agua.

- 35 Algunos aspectos descritos en la presente memoria aumenta la biodisponibilidad de un ingrediente activo agrícola proporcionando el IA como una partícula de tamaño muy pequeño, p. ej. una mesopartícula que tiene un diámetro de partícula medio en volumen de aproximadamente 500 nm o menos; en algunos aspectos el diámetro de la mesopartícula es del orden de 300 nm o menos. Algunas de estas mesopartículas incluyen una superficie funcionalizada con grupos funcionales hidrófilos compatibles biológicamente, tales como grupos ácido carboxílico. En muchas aplicaciones, IAs en la forma de mesopartículas penetran en las plantas más eficazmente y son transportados más eficazmente dentro de la planta y a través de la planta que los IAs mayores que las mesopartículas.

- 40 Esta invención consiste en composiciones de adyuvantes y mesopartículas que incluyen partículas de núcleo-corteza mesoscópicas, tales como cápsulas y partículas de matriz. Las mesopartículas de la presente invención se pueden preparar mediante los métodos descritos en la presente memoria.

- 45 Las mesocápsulas se pueden sintetizar usando las etapas de proporcionar una fase oleosa, incluyendo la fase oleosa al menos un ingrediente activo agrícola y uno o más precursores poliméricos, tales como un poliisocianato capaz de reaccionar para formar una corteza, proporcionar una fase acuosa, incluyendo la fase acuosa agua y al menos un reticulante, añadir un tensioactivo al menos a una entre la fase acuosa y la fase oleosa, mezclar las fases oleosa y acuosa en condiciones de cizallamiento suficientes para formar una emulsión que tenga gotas mesoscópicas con un diámetro medio en volumen de aproximadamente 500 nm o menos, y hacer reaccionar el precursor polimérico con el reticulante para formar la mesocápsula.

Se pueden sintetizar mesocápsulas sin tensioactivos usando las etapas de proporcionar una fase oleosa, incluyendo la fase oleosa al menos un ingrediente activo agrícola y al menos un poliisocianato, proporcionar una fase acuosa en la que la fase acuosa incluye al menos un componente en el que el componente incluye al menos un resto funcional que es bien una amina primaria o secundaria o bien un grupo amino primario o secundario, y adicionalmente al menos un grupo funcional hidrófilo, mezclar las fases oleosa y acuosa para formar una emulsión y hacer reaccionar el poliisocianato con un reticulante para formar la mesocápsula.

Las mesocápsulas de núcleo-corteza se pueden preparar por varios métodos, incluyendo la polimerización interfacial en la superficie de una gota o partícula o la polimerización dentro de la fase dispersa. Un polímero encapsulante preferido es la poliurea, incluyendo las formadas a partir de la reacción de un poliisocianato con una poliamina, un ácido poliamínico o agua. Otros polímeros encapsulantes preferidos incluyen los formados a partir de condensados de melanina-formaldehído o urea-formaldehído, así como tipos similares de aminoplastos. Las cápsulas que tienen las paredes de la corteza compuestas de poliuretano, poliamida, poliolefina, polisacárido, proteína, sílice, lípidos, celulosa modificada, gomas, poliácido, polifosfato, poliestireno y poliésteres o combinaciones de estos materiales también se pueden usar para formar mesocápsulas de núcleo-corteza.

Los polímeros adecuados para usarlos para formar las mesocápsulas según la presente descripción incluyen prepolímeros con base amino, tales como resinas de urea-, melamina-, benzoguanamina- y glicouril-formaldehído y prepolímeros del tipo dimetiloldihidroxietileno urea. Estos prepolímeros se pueden usar como mezclas y reticulantes con alcohol polivinílico, polivinilaminas, acrilatos (preferidos con funcionalidad ácida), aminas, polisacáridos, poliureas/uretanos, poliaminoácidos y proteínas. Otros polímeros adecuados incluyen poliésteres, incluyendo poliésteres biodegradables, poliamidas, poliácidos y poliácridamidas, polímeros polivinílicos y copolímeros con poliácridatos, poliuretanos, poliéteres, poliureas, policarbonatos, polímeros naturales tales como polianhídridos, polifosfazinas, polioxazolininas y poliolefinas curadas con UV.

Un ingrediente activo agrícola débilmente soluble en agua se encapsula en una partícula de núcleo-corteza de tamaño muy pequeño, p. ej. de aproximadamente 500 nm o menos, más preferiblemente 300 nm o menos. Los IAs encapsulados en estas mesocápsulas pueden presentar una penetración aumentada en plantas, células vegetales e incluso patógenos de las plantas que los IAs que no están asociados con mesocápsulas y se combinan con un adyuvante para mezcla en tanque o incorporado.

Las mesocápsulas pueden incluir grupos funcionales hidrófilos incorporados en la corteza de poliurea y al menos expuestos parcialmente en la superficie de la mesocápsula. Un listado parcial de algunos de los materiales funcionales que se pueden usar para formar estas partículas se puede encontrar en la siguiente publicación WO2001/94001. Los grupos funcionales hidrófilos incluyen carboxilato, sales de carboxilato, fosfonato, sales de fosfonato, fosfato, sales de fosfato, sulfonato, sales de sulfonato, amonio cuaternario, betaina, oxietileno o polímeros que contienen oxietileno. Preferiblemente el grupo hidrófilo es un carboxilato o la sal de un carboxilato.

Algunos IAs son sólidos a temperatura ambiente y deben disolverse en un disolvente antes de que puedan ser encapsulados en una mesocápsula de poliurea. En un ejemplo, un IA débilmente soluble se disuelve en un disolvente que disuelve fácilmente el IA antes de añadir la fase oleosa. Los disolventes adecuados pueden ser uno o una mezcla de disolventes orgánicos que tengan baja solubilidad en agua, es decir aproximadamente 10 g/100 ml o menos, lo que incluye pero sin limitarse a ellos, fracciones de petróleo o hidrocarburos tales como aceite mineral, disolventes aromáticos, xileno, tolueno, aceites parafínicos y similares; aceites vegetales tales como aceite de soja, aceite de colza, aceite de oliva, aceite de ricino, aceite de girasol, aceite de coco, aceite de maíz, aceite de algodón, aceite de linaza, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de alazor, aceite de sésamo, aceite de tung y similares; ésteres de los aceites vegetales anteriores; ésteres de monoalcoholes o polialcoholes dihidricos, trihidricos u otros polialcoholes inferiores (que contienen 4-6 grupos hidroxilo), tales como el estearato de 2-etilhexilo, benzoato de etilhexilo, benzoato de isopropilo, oleato de n-butilo, miristato de isopropilo, dioleato de propilenglicol, succinato de dioctilo, adipato de dibutilo, ftalato de dioctilo, citrato de acetiltributilo, citrato de trietilo, fosfato de trietilo y similares; ésteres de ácidos mono-, di- y policarboxílicos, tales como acetato de bencilo, acetato de etilo y similares; cetonas, tales como ciclohexanona, acetofenona, 2-heptanona, gamma-butirolactona, isoforona, N-etilpirrolidona, N-octilpirrolidona y similares; alquildimetilamidas, tales como la dimetilamida de C8 y C10, dimetilacetamida y similares; alcoholes con baja solubilidad en agua (es decir, aproximadamente 10 g/100 ml o menos) tales como alcohol bencílico, cresoles, terpineoles, alcohol tetrahidrofurfurílico, 2-isopropilfenol, ciclohexanol, n-hexanol y similares. En algunos casos, se añade un ultra-hidrófobo a la fase oleosa, ostensiblemente para preservar la estabilidad de una emulsión que se creará más tarde en el procedimiento cuando la fase oleosa se mezcla con una fase acuosa. Este aditivo es un material muy insoluble en agua que 1) tiene un coeficiente de difusión despreciable y una solubilidad despreciable en la fase acuosa continua y 2) es compatible con la fase dispersa. Los ejemplos de ultrahidrófobos incluyen las parafinas de cadena larga, tales como el hexadecano, polímeros tales como el poliisobuteno, el poliestireno, polimetilmetacrilato, aceites naturales, tales como aceites de semillas, y siliconas tales como el aceite de silicona o la dimeticona. Preferiblemente, el aditivo se usa en una cantidad no mayor que 10 por ciento en peso con respecto al peso de la fase dispersa.

El precursor polimérico en la fase oleosa de la emulsión es un poliisocianato. El poliisocianato reacciona con un reticulante o con agua para formar una corteza de poliurea. Los ejemplos de poliisocianatos incluyen, pero sin limitarse a ellos, el diisocianato de tolueno (TDI), diisocianato de difenilmetano (MDI), derivados del MDI tales como

el polifenilisocianato de polimetileno que contiene MDI, un ejemplo del cual es PAPI™ 27 MDI polimérico (The Dow Chemical Company), diisocianato de isoforona, 1,4-diisocianatobutano, diisocianato de fenileno, diisocianato de hexametileno, 1,3-bis(isocianatometil)benzeno, 1,8-diisocianatooctano, 4,4'-metileno-bis(isocianato de fenilo) y 4,4'-metileno-bis(isocianato de ciclohexilo). En otro ejemplo, también se pueden incluir precursores poliméricos adecuados en la fase oleosa dispersa pero no se limitan a los cloruros de diácido, cloruros de poliácido, cloruros de sulfonilo, cloroformatos y similares.

Las fases oleosa y acuosa se combinan en presencia de un tensioactivo que participa en la creación y o la estabilización de gotas mesoscópicas de menos de 500 nm pero preferiblemente menos de 300 nm. El tensioactivo se puede añadir bien a la fase oleosa, bien a la fase acuosa o bien a ambas fases oleosa y acuosa. Los tensioactivos incluyen los no iónicos, aniónicos, catiónicos, o combinaciones de no iónicos y aniónicos o no iónicos y catiónicos. Los ejemplos de tensioactivos adecuados incluyen laurilsulfato de metales alcalinos tales como dodecilsulfato de sodio, sales de ácido graso con metales alcalinos, tales como oleatos y estearatos, alquilbenzeno sulfonatos de metales alcalinos tales como dodecylbenzeno sulfonato de sodio, tensioactivos no iónicos de polioxietileno y tensioactivos de amonio cuaternario. Las fuentes de referencia convencionales a partir de las que un experto en la técnica puede elegir tensioactivos adecuados incluyen Handbook of Industrial Surfactants, cuarta edición (2005) publicado por Synapse Information Resources Inc. y McCutcheon's Emulsifiers and Detergents, ediciones norteamericana e internacional (2008) publicadas por MC Publishing Company.

La emulsión se puede preparar mediante varios métodos, incluyendo métodos por lotes y continuos bien conocidos en la técnica. En un método preferido, la emulsión se prepara usando un dispositivo de ultra alto cizallamiento tal como un dispositivo de sonicación o un homogeneizador de alta presión para crear gotas mesoscópicas de menos de 500 nm, preferiblemente menos de 300 nm. Los dispositivos de sonicación incluyen equipos de sonicación convencionales que contienen una sonda ultrasónica que se inserta en la formulación para crear las gotas mesoscópicas, un ejemplo representativo es el Sonicator 400 de Misonix Sonicators. Los homogeneizadores de alta presión usan una presión muy elevada, 500 a 20.000 psi (34,47 a 1.378,95 bares) para forzar al fluido a través de una abertura pequeña y crear las gotas mesoscópicas. Los ejemplos de dichos dispositivos incluyen, pero sin limitarse a ellos, los dispositivos EmulsiFlex™ (Avestin, Inc.) y los dispositivos Microfluidizer™ (Microfluidics).

En una aproximación, un poliisocianato reacciona con moléculas que contienen grupos hidroxilo o amina en la fase continua (es decir, acuosa), tales como diaminas solubles en agua, poliaminas solubles en agua, poliaminoácidos solubles en agua, dioles solubles en agua, polioles solubles en agua y sus mezclas, mediante una policondensación interfacial para formar una corteza polimérica. Los ejemplos de estos intermedios reactivos en la fase acuosa continua pueden incluir, pero sin limitarse a ellos, diaminas solubles en agua tales como etilendiamina y similares; poliaminas solubles en agua, tales como dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina y similares; aminoácidos solubles en agua que tienen más de un grupo funcional reactivo con isocianato, tales como L-lisina, arginina, histidina, serina, treonina, polímeros u oligómeros de estos aminoácidos, y similares; dioles solubles en agua o polioles solubles en agua, tales como etilenglicol, propilenglicol, óxido de polietileno diol, aminoalcoholes solubles en agua, tales como 2-aminoetanol y similares. En un modo de realización, la fase soluble en agua incluye una poliamina con una función carboxilato (tal como L-lisina) que reacciona para formar una corteza de poliurea que incluye grupos funcionales carboxilato en la superficie de la mesocápsula. Estos grupos funcionales carboxilato pueden no estar neutralizados o estar parcialmente o totalmente neutralizados para formar una sal de carboxilato.

En todavía otra aproximación las diaminas o poliaminas o sus equivalentes incluidos en la fase acuosa de ejemplo mencionada anteriormente se omiten de la mezcla de reacción. En esta aproximación el poliisocianato reacciona con agua para formar una corteza de poliurea.

Varios factores deben ser ajustados para aumentar o disminuir la velocidad de la reacción de condensación interfacial. Estos factores incluyen, por ejemplo, temperatura, pH, tasa de mezcla, tiempos de reacción, presión osmótica y, por supuesto, cambiar los niveles y tipos de emulsionantes, componentes poliméricos, disolventes, la adición de catalizadores y similares. Para una discusión adicional sobre el efecto de la temperatura, catalizadores, pH y similares sobre estos tipos de reacciones, véase por ejemplo la patente estadounidense N° 4.285.750. Información adicional sobre el efecto de las sales y los niveles de sal sobre estos tipos de reacción se puede encontrar en el documento WO2006/092409.

Algunos modos de realización de la presente descripción se pueden realizar variando los niveles de algunos de los reactivos en la mezcla de reacción, consistiendo la mezcla de reacción en una fase oleosa dispersa y una fase acuosa continua que se usan para formar mesocápsulas que incluyen al menos un IA. En algunos modos de realización estas incluyen, dado como porcentaje en peso (%p) de la fase oleosa, al menos un IA en el intervalo de aproximadamente 1,0%p a aproximadamente 90%p, más preferiblemente de aproximadamente 1,0%p a aproximadamente 80%p; opcionalmente, un disolvente para disolver el IA en el intervalo de aproximadamente 1%p a aproximadamente 90%p, más preferiblemente de aproximadamente 20%p a aproximadamente 80%p; opcionalmente, un ultrahidrófobo presente en el intervalo de aproximadamente 0,5%p a aproximadamente 10%p, más preferiblemente de aproximadamente 1,0%p a aproximadamente 5,0%p; al menos un poliisocianato presente en el intervalo de aproximadamente 1%p a aproximadamente 30%p, más preferiblemente de aproximadamente 5%p a aproximadamente 20%p; opcionalmente, un emulsionante presente en el intervalo de 0,1%p a aproximadamente

20%p, más preferiblemente de aproximadamente 1%p a aproximadamente 10%p de la fase oleosa, donde la fase oleosa constituye del orden de aproximadamente 1% a aproximadamente 60% de la cantidad total de la emulsión.

5 La fase acuosa de la mezcla de reacción consiste en aproximadamente 40%p a aproximadamente 99%p de la emulsión total y contiene de aproximadamente 60%p a aproximadamente 90%p de agua, de aproximadamente 1%p a aproximadamente 30%p de uno o más reticulantes y opcionalmente de aproximadamente 0,1%p a aproximadamente 20%p de uno o más tensioactivos solubles en agua.

Algunos de los ingredientes usados en algunas de las formulaciones ejemplo son opcionales. Por ejemplo, es posible sintetizar mesocápsulas en algunos casos sin añadir el disolvente y/o el ultrahidrófobo. La adición de estos tipos de componentes opcionales a la mezcla de reacción es especialmente útil cuando el IA es un sólido.

10 Como se describe en la presente memoria, un método usado en la encapsulación de materiales débilmente solubles en agua es crear un núcleo-corteza de poliurea mediante una reacción de condensación interfacial de un poliisocianato en la fase oleosa que reacciona con al menos uno de agua y con una poliamina soluble en agua en la fase continua. Con el fin de estabilizar la microcápsula frente a la aglomeración y de controlar el tamaño de la microcápsula antes de la reacción, a menudo es adecuado añadir uno o más tensioactivos o estabilizantes coloidales a la mezcla de reacción. Un tensioactivo puede ser útil si el objetivo de la reacción es crear mesocápsulas
15 menores de 500 nm. Sin embargo, la presencia de un tensioactivo puede ser perjudicial en muchas aplicaciones de uso final. Por ejemplo, en la administración de ingredientes activos agrícolas en una planta, el tensioactivo que acompaña las mesocápsulas de poliurea puede ser tóxico para la planta. En otras aplicaciones, el tensioactivo también puede producir formación de espuma no deseada en el producto final. Consecuentemente, puede ser
20 beneficioso desarrollar un método para sintetizar eficazmente mesocápsulas que no requiera tensioactivo o requieran menos que los métodos presentados previamente.

Un aspecto del método para producir mesocápsulas en el que se añade un compuesto que incluye al menos un resto funcional que es bien una amina primaria o secundaria o un grupo amino primario o secundario y adicionalmente al menos un grupo funcional hidrófilo, y en el que la adición de este componente permite preparar
25 una emulsión esencialmente sin tensioactivos. En una variación de este método, el componente es glicina, una sal de glicina o una mezcla de glicina y una sal de glicina. Estos métodos para producir mesocápsulas incluyen añadir glicina, una sal de glicina o una mezcla de glicina y una sal de glicina a la fase acuosa de la mezcla de reacción antes de preparar la emulsión final y, si se desea, antes de iniciar la reacción de reticulación entre componentes tales como el poliisocianato para crear la corteza de poliurea de las mesocápsulas. Moléculas adicionales que se
30 pueden usar además o en lugar de la glicina incluyen otras moléculas que tienen un grupo amino bien primario o bien secundario en un extremo de la molécula y un grupo hidrófilo tal como un carboxilato o una trimetilamina en el otro extremo de la molécula. Puede no ser necesario neutralizar todos los restos cargados con el fin de obtener el producto formado por los procedimientos descritos en la presente memoria. Puede ser que añadiendo bien glicina o una sal de glicina o bien un material similar a la glicina antes de formar la emulsión final haga que la glicina
35 reaccione con una pequeña parte del di- o poliisocianato para crear una molécula similar a un tensioactivo que colabora en la creación y/o la estabilización de la emulsión y ayuda a controlar el tamaño de gota en la emulsión final. A continuación, después de la creación de la emulsión final, durante la reacción de condensación interfacial, la molécula similar a un tensioactivo formada por la reacción de la glicina reacciona para incorporarse en la corteza de poliurea y no actúa ya como un tensioactivo libre. El grupo funcional hidrófilo de la glicina o de la molécula similar a
40 la glicina existe en la superficie de la corteza para ayudar a estabilizar la corteza. Una lista parcial de algunos de estos tipos de moléculas se puede encontrar en la patente estadounidense N° 4,757.105.

Las mesocápsulas de poliurea se pueden elaborar sin tensioactivo usando estabilizantes coloidales tales como el alcohol polivinílico pero es difícil de controlar el tamaño de partícula. Algunas formulaciones de IAs se elaboran usando tensioactivos que no presentan algunas de las propiedades que es necesario evitar, tal como usando menos
45 tensioactivos fitotóxicos o tensioactivos que presenten menos formación de espuma.

Añadir una sal de glicina o una molécula similar que incluye grupos amino bien primarios o bien secundarios y bien un grupo carboxilato o bien una trimetilamina a la fase acuosa antes de preparar la emulsión final disminuye o elimina conjuntamente la necesidad de añadir un tensioactivo a la mezcla de reacción. Añadir un material que no es un tensioactivo, tal como glicina, y que reacciona con el di- o poliisocianato para crear una molécula que ayuda a
50 emulsionar y estabilizar la fase orgánica y que además reacciona en la corteza de poliurea con el di- o poliisocianato permite la producción de mesocápsulas sin tensioactivos o esencialmente sin tensioactivos. En algunos modos de realización esencialmente sin tensioactivos implica que la fase oleosa incluye menos de aproximadamente 1,0%p y más preferiblemente menos de 0,5%p de un tensioactivo.

Ser capaces de formular mesocápsulas que no incluyan o que incluyan muy poco tensioactivo residual tiene ventajas en muchas aplicaciones en las que la presencia de tensioactivo libre en la formulación tiene un efecto perjudicial o no deseado. También puede haber una ventaja económica potencial en el caso en el que la cantidad de un tensioactivo caro pueda reducirse.

Un método de ejemplo de formación de mesocápsulas incluye una reacción de policondensación interfacial entre el IA en la fase oleosa y bien agua o bien un reticulante soluble en agua en la fase acuosa. Con el fin de producir

mesocápsulas, especialmente mesocápsulas con un diámetro medio de aproximadamente 500 nm o menos o mesocápsulas con un diámetro medio de aproximadamente 300 nm o menos, bien se puede añadir un tensioactivo tal como el dodecilsulfato de sodio a la mezcla de reacción o bien se puede añadir una molécula tal como glicina a la fase acuosa antes de preparar la emulsión final y/o iniciar la reacción de reticulación. En una variación, las fases oleosa y acuosa se mezclan con cizallamiento elevado para formar una emulsión que incluye gotas mesoscópicas que se convierten en mesocápsulas de poliurea como se ha descrito en la presente memoria. Los dispositivos de procesamiento de la emulsión para ayudar a formar las mesocápsulas incluyen dispositivos de sonicación y/o homogeneizadores a alta presión. Los dispositivos de sonicación incluyen equipos de sonicación convencionales que contienen una sonda ultrasónica que se inserta en el sistema para crear gotas mesoscópicas, siendo un ejemplo representativo el dispositivo Sonicator 400 de Misonix Sonicators. Los homogeneizadores a alta presión usan una presión muy alta, 500 a 20.000 psi (34,47 a 1.278,95 bares) para forzar al fluido a través de una pequeña abertura para crear gotas mesoscópicas. Los ejemplos de dichos dispositivos incluyen los dispositivos EmulsiFlex™ (Avestin, Inc.) y los dispositivos Microfluidizer™ (Microfluidics).

En otra variación, un IA con baja solubilidad en agua se disuelve opcionalmente en un disolvente tal como acetato de bencilo. Opcionalmente, se puede añadir un ultrahidrófobo tal como hexadecano para ayudar a preservar la estabilidad de la emulsión que se formará una vez que se combinen las fases oleosa y acuosa. Se añade un poliisocianato, por ejemplo PAPI™ 27 MDI polimérico (The Dow Chemical Company) a la fase oleosa. Con el fin de que participe en la formación de las gotas mesoscópicas que son un precursor para formar mesocápsulas, se puede añadir un tensioactivo, tal como la sal de sodio del dodecilsulfato (SDS), bien a la fase oleosa o bien a la acuosa o a ambas. Alternativamente, se añade a la fase acuosa glicina o cualquier otra molécula con bien una amina o bien un resto amino en un extremo de la molécula y un grupo hidrófilo en el otro extremo de la molécula, antes de preparar la emulsión final o iniciar la reacción de reticulación. La cantidad de glicina o una molécula similar se puede aumentar como sea necesario para reemplazar todo o al menos parte del tensioactivo. Las fases oleosa y acuosa se mezclan y opcionalmente se procesan con un dispositivo de cizallamiento ultraalto tal como un dispositivo Microfluidizer™ (Microfluidics) para crear las gotas pequeñas deseadas que se convierten en mesocápsulas de poliurea como se describe en la presente memoria.

Las partículas de mesomatriz se pueden preparar usando las etapas de proporcionar una fase oleosa, incluyendo la fase oleosa al menos un ingrediente activo agrícola, un iniciador, un monómero, un co-monómero, un monómero colorante opcional y un ultrahidrófobo, suministrar una fase acuosa, incluyendo la fase acuosa agua y un tensioactivo, mezclar las fases oleosa y acuosa en condiciones de cizallamiento suficiente para formar una pre-emulsión y a continuación sonicar la pre-emulsión para producir las gotas mesoscópicas con un diámetro medio en volumen de aproximadamente 500 nm o menos, y finalmente polimerizar los monómeros dentro de las gotas calentando la emulsión para formar la matriz polimérica que contiene el IA que constituye las partículas de la mesomatriz. En general, los procedimientos usados para preparar la emulsión de gotas mesoscópicas pueden ser similares a los de la preparación de las mesocápsulas, como se han descrito anteriormente, como será evidente para los expertos en la técnica. El nivel de IA en la partícula de mesomatriz puede ser de aproximadamente 1 a aproximadamente 80%p del peso de la partícula de mesomatriz con respecto al peso seco.

Los iniciadores adecuados (incluyendo sistemas iniciadores de radicales libres de crecimiento controlado, ultrahidrófobos, agentes dispersantes y tensioactivos, procedimientos y equipo de dispersión por cizallamiento, condiciones de polimerización, y monómeros y co-monómeros para usarlos en la preparación de las partículas de mesomatriz de la presente descripción se describen en los documentos US 2006/0052529 A1 (9 de marzo de 2006), US 5686518 (11 de noviembre de 1997) y US 6710128 B1 (23 de marzo de 2004), US 7317050 B2 (8 de enero de 2008), US 2002/0032242 A1 (16 de mayo de 2001) y US 2006/0223936 A1 (20 de diciembre de 2002). Los métodos generales para la preparación de emulsiones mesoscópicas y la polimerización de dichas emulsiones se describen, por ejemplo, en M. Antonietti y K. Landfester en "Polyreactions in miniemulsions", *Progress in Polymer Science*, vol. 27 (4), páginas 689-757 (2002) y en M. S. El-aasser, C. D. Lack, Y. T. Choi, T. I. Min, J. W. Vanderhoff y F. M. Fowkes en "Interfacial aspects of miniemulsions and miniemulsion polymers", *Colloids and Surfaces*, Vol. 12, página 79 (1984).

En un modo de realización, el ingrediente activo agrícola es al menos un producto químico agrícola elegido entre el grupo que consiste en fungicidas, bactericidas, herbicidas, insecticidas, acaricidas, alguicidas, nematocidas, atrayentes de insectos y feromonas, modificadores de la fisiología o la estructura de las plantas, atrayentes de zoosporas y protectores herbicidas.

En un modo de realización, la mesopartícula contiene un ingrediente activo agrícola tiene una solubilidad en agua del orden de aproximadamente 1.000 partes por millón o menos, preferiblemente 100 partes por millón o menos y más preferiblemente 10 partes por millón o menos.

Muchas clases y tipos de insecticidas son útiles in agricultura. Los ejemplos incluyen insecticidas tales como insecticidas antibióticos, tales como alosamidina y turingensina, insecticidas de lactona macrocíclica tales como espinosad, espinetoram y 21-butenilespinosinas; insecticidas de avermectina tales como abamectina, doramectina, emamectina, eprinomectina, ivermectina y selamectina; insecticidas de milbemicina, tales como lepimectina, milbemectina, milbemicina oxima y moxidectina; insecticidas botánicos, tales como anabasina, azadiractina, d-limoneno, nicotina, piretrinas, cinerinas, cinerina I, cinerina II, jasmolina I, jasmolina II, piretrina I, piretrina II, cuasia,

rotenona, riania y sabadilla; insecticidas de carbamato tales como bendiocarb y carbarilo; insecticidas de metilcarbamato de benzofuranilo tales como benfuracarb, carbofurano, carbosulfano, decarbofurano y furatiocarb; insecticidas de dimetilcarbamato, dimitano, dimetilano, hiquincarb y pirimicarb; insecticidas de carbamato oxima tales como alanicarb, aldicarb, aldoxicarb, butocarboxim, butoxicarboxima, metomilo, nitrilacarb, oxamilo, tazimcarb, tiocarboxima, tiodicarb y tiofanox; insecticidas de fenilmetilcarbamato tales como alixicarb, aminocarb, bufencarb, butacarb, carbanolato, cloetocarb, dicresilo, dioxacarb, EMPC, etiofencarb, fenetacarb, fenobucarb, isoprocarb, metiocarb, metolcarb, mexacarbato, promacilo, promecarb, propoxur, trimetacarb, XMC y xililcarb; insecticidas de dinitrofenol tales como dinex, dinoprop, dinosam y DNOC; insecticidas de flúor tales como hexafluorosilicato de bario, criolita, fluoruro de sodio, hexafluorosilicato de sodio y sulfluramida; insecticidas de formamidina tales como amitraz, clordimeform, formetanato y formparanato; insecticidas fumigantes tales como acrilonitrilo, disulfuro de carbono, tetracloruro de carbono, cloroformo, cloropicrina, para-diclorobenceno, 1, 2-dicloropropano, formato de etilo, dibromuro de etileno, dicloruro de etileno, óxido de etileno, cianuro de hidrógeno, yodometano, bromuro de metilo, metilcloroformo, cloruro de metileno, naftaleno, fosfina, fluoruro de sulfurilo y tetracloroetano; insecticidas inorgánicas tales como bórax, polisulfuro de calcio, oleato de cobre, cloruro mercurioso, tiocianato de potasio y tiocianato de sodio; inhibidores de la síntesis de la quitina tales como bistriflurón, buprofezina, clorfluzazurón, ciromazina, diflubenzurón, flucicloxurón, flufenoxurón, hexaflumurón, lufenurón, novalurón, noviflumurón, penflurón, teflubenzurón y triflumurón; miméticos de la hormona juvenil tales como epofenonano, fenoxicarb, hidropreno, quinopreno, metopreno, piriproxifeno y tripreno; hormonas juveniles tales como hormona juvenil I, hormona juvenil II y hormona juvenil III; agonistas de la hormona de la muda tales como cromafenozida, halofenozida, metoxifenoza y tebufenozida; hormonas de la muda tales como α -ecdisona y ecdisterona; inhibidores de la muda tales como diofenolán; precocenos tales como precoceno I, precoceno II y precoceno III; reguladores del crecimiento de insectos no clasificados tales como diciclanilo; insecticidas análogos de nereistoxina tales como bensultap, cartap, tiociclam y tiosultap; insecticidas nicotinoides tales como flonicamida; insecticidas de nitroguanidina tales como clotianidina, dinotefurano, imidacloprid y tiametoxam; insecticidas de nitrometileno tales como nitenpiram y nitiazina; insecticidas de piridilmetilamina tales como acetamiprid, imidacloprid, nitenpiram y tiacloprid; insecticidas organoclorados tales como bromo-DDT, camfecloro, DDT, pp'-DDT, etil-DDD, HCH, gamma-HCH, lindano, metoxicloro, pentaclorofenol y TDE; insecticidas de ciclodieno tales como aldrina, bromocicleno, clorbicleno, clordano, clordecona, dieldrina, dilor, endosulfano, endrina, HEOD, heptacloro, HHDN, isobenzano, isodrina, keleván y mirex; insecticidas de organofosfato tales como bromfenvinfos, clorfenvinfos, clorfenvinfos, crotoxifos, diclorvos, dicrotofos, dimetilvinfos, fospirato, heptenofos, metocrotofos, mevinfos, monocrotofos, naled, naftalofos, fosfamidón, propafos, TEPP y tetraclorvinfos; insecticidas de organotiofosfato tales como dioxabenzofos, fosmetilano y fentoato; insecticidas de organotiofosfato alifático tales como acetión, amitón, cadusafos, cloretoxifos, clormefos, demefión, demefión-O, demefión-S, demetona, demetona-O, demetona-S, demetona-metilo, demetona-O-metilo, demetona-S-metilo, demetona-S-metilsulfona, disulfotón, etión, etoprofos, IPSP, isotioato, malatión, metacrifos, oxidemetona-metilo, oxideprofos, oxidisulfotón, forato, sulfotep, terbufos y tiometón; insecticidas de organotiofosfato de amida alifática tales como amiditió, ciantoato, dimetoato, etoato-metilo, formotión, mecarbam, ometoato, protoato, sofamida y vamidotió; insecticidas de organotiofosfato oxima tales como clorfoxim, foxim y foxim-metilo; insecticidas de organotiofosfato heterocíclico tales como azametifos, coumafos, coumitoato, dioxatió, endotió, menazón, morfotió, fosalona, piraclfos, piridafentió y quinotió; insecticidas de organotiofosfato benzotiazina tales como diticrofos y ticrofos; insecticidas de organotiofosfato benzotriazina tales como azinfos-etilo y azinfos-metilo; insecticidas de organotiofosfato isoindol tales como dialifos y fosmet; insecticidas de organotiofosfato isoxazol tales como isoxatió y zolaprofos; insecticidas de organotiofosfato pirazolopirimidina tales como clorprazofos y pirazofos; insecticidas de organotiofosfato piridina tales como clorpirifos y clorpirifos-metilo; insecticidas de organotiofosfato pirimidina tales como butatofos, diazinón, etrimfos, lirimfos, pirimifos-etilo, pirimifos-metilo, primidofos, pirimitato y tebupirimfos; insecticidas de organotiofosfato quinoxalina tales como quinalfos y quinalfos-metilo; insecticidas de organotiofosfato tiadiazol tales como atidatió, litidatió, metidatió y protidatió; insecticidas de organotiofosfato triazol tales como isazofos y triazofos; insecticidas de fenilorganotiofosfato tales como azotoato, bromofos, bromofos-etilo, carbofenotió, clortifos, cianofos, citioato, dicaptón, diclofentió, etafos, famfur, fenclorfos, fenitrotión, fensulfotió, fentió, fentió-etilo, heterofos, jodfenfos, mesulfenfos, paratió, paratió-metilo, fenkaptón, fosniclor, profenofos, protiofos, sulprofos, temefos, triclormetafos-3 y trifenofos; insecticidas de fosfonato tales como butonato y triclorfón; insecticidas de fosfonotioato tales como imiciafos y mecarfón; insecticidas de etilfosfonotioato de fenilo tales como fonofos y tricloronat; insecticidas de fenilfosfonotioato de fenilo tales como cianofenfos, EPN y leptofos; insecticidas de fosforamidato tales como crufomato, fenamifos, fostietán, mefosolán, fosfolán y pirimetafos; insecticidas de fosforamidotioato tales como acefato, isocarbofos, isofenfos, metamidofos y propetamfos; insecticidas de fosforodiamida tales como dimefox, mazidox, mipafox y escradán; insecticidas de oxadiazina tales como indoxacarb; insecticidas de ftalimida tales como dialifos, fosmet y tetrametrina; insecticidas de pirazol tales como acetoprol, etiprol, fipronilo, pirafluprol, piriprol, tebufenpirad, tolfenpirad y vaniliprol; insecticidas de éster piretroide tales como acrinatrina, aletrina, bioaletrina, bartrina, bifentrina, bioetanometrina, cicetrina, cicloprotrina, ciflutrina, beta-ciflutrina, cihalotrina, gamma-calotrina, lambda-cihalotrina, cipermetrina, alfa-cipermetrina, beta-cipermetrina, teta-cipermetrina, zeta-cipermetrina, cifenotrina, deltametrina, dimeflutrina, dimetrina, empentrina, fenflutrina, fenpiritrina, fenpropatrina, fenvalerato, esfenvalerato, flucitrinato, fluvalinato, tau-fluvalinato, furetrina, imiprotrina, metoflutrina, permetrina, biopermetrina, transpermetrina, fenotrina, praletrina, proflutrina, piresmetrina, resmetrina, bioresmetrina, cismetrina, teflutrina, teraletrina, tetrametrina, tralometrina y transflutrina; insecticidas de éter piretroide tales como etofenprox, flufenprox, halfenprox, protrifenbuto y silafluofeno; insecticidas de pirimidinamina tales como flufenerim y pirimidifeno; insecticidas de pirrol tales como clorfenapir; insecticidas de receptor de rianodina tales como flubendiamida, clorantraniliprol (rinaxipir) y ciantranilipol; insecticidas de ácido

tetrónico tales como espiroclorfenol, espiromesifeno y espirotetramat; insecticidas de tiourea tales como diafenthiurón; insecticidas de urea tales como flucofurón y sulcofurón; insecticidas de sulfoximina tales como sulfoxaflor e insecticidas no clasificados tales como closantel, crotamitón, EXD, fenazaflor, fenazaquina, fenoxacrim, fenpiroximato, flubendiamida, hidrametilnón, isoprotilano, malonobenol, metaflumizona, metoxadiazona, nifluriduro, piridabeno, piridialilo, pirifluquinazona, raxoxanida, zriaratenol y triazamato. La presente invención contempla elegir insecticidas de esta lista con solubilidades en agua de aproximadamente 1.000 ppm o menos y formularlos como mesopartículas con adyuvantes incorporados o para mezcla en tanque. Los insecticidas preferibles son aquellos con solubilidades en agua de aproximadamente 100 ppm o menos. Más preferiblemente los insecticidas son aquellos con solubilidades en agua de 10 ppm o menos. Los insecticidas se pueden elegir en base a sus solubilidades en agua publicadas en compendios tales como The Pesticide Manual, cuadragésima edición (ISBN 1-901396-14-2).

Muchas clases y tipos de fungicidas son útiles en agricultura. Los ejemplos incluyen ametoctadina, amisulbrón, 2-(tiocianatometil)-benzotiazol, 2-fenilfenol, sulfato de 8-hidroxiquinolina, antimicina, azaconazol, azoxistrobina, benalaxilo, benomilo, bentiavalicarb-isopropilo, sal de sulfonato de bencilaminobenceno (BABS), bicarbonatos, bifenilo, bismertiazol, bitertanol, bixafeno, blasticidina-S, bórax, mezcla de Burdeos, boscalid, bromuconazol, bupirimato, BYF 1047, polisulfuro de calcio, captafol, captán, carbendazima, carboxina, carpropamid, carvona, cloroneb, clorotalonilo, clozolinato, hidróxido de cobre, octanoato de cobre, oxiclورو de cobre, sulfato de cobre, sulfato de cobre (tribásico), óxido cuproso, ciazofamida, ciflufenamida, cimoxanilo, ciproconazol, ciprodinilo, cumarina, dazomet, debacarb, etilenbis-(ditiocarbamato) de diamonio, diclofluanida, diclorofeno, diclocimet, diclomezina, diclorán, dietofencarb, difenoconazol, ion difenzoquat, diflumetorim, dimetomorf, dimoxistrobina, diniconazol, diniconazol-M, dinobutón, dinocap, metil-dinocap, difenilamina, ditiánol, dodemorf, acetato de dodemorf, dodina, base libre de dodina, edifenfos, enestrobina, epoxiconazol, etaboxam, etoxiquina, etridiazol, famoxadona, fenamidona, fenarimol, fenbuconazol, fenfuram, fenhexamid, fenoxanilo, fenciclonilo, fenpropidina, fenpropimorf, fempirazamina, fentina, acetato de fentina, hidróxido de fentina, ferbam, ferimzona, fluazinam, fludioxonilo, flumorf, fluopicolida, fluopiram, fluoroimida, fluoxastrobina, fluquinconazol, flusilazol, flusulfamida, flutolanilo, flutriafol, fluxapirad, folpet, formaldehído, fosetilo, fosetil-aluminio, fuberidazol, furalaxilo, furametpir, guazatina, acetatos de guazatina, GY-81, hexaclorobenceno, hexaconazol, himexazol, imazalilo, sulfato de imazalilo, imibenconazol, iminocadina, triacetato de iminocadina, tris-(albesilato) de iminocadina, ipconazol, iprobenfos, iprodiona, iprovalicarb, isoprotilano, isopirazam, isotianilo, kasugamicina, hidrocloreuro de kasugamicina hidrato, kresoxim-metilo, mancozeb, mancozeb, mandipropamid, maneb, mepanipirim, mepronilo, meptildinocap, cloruro mercúrico, óxido mercúrico, cloruro mercurioso, metalaxilo, mepfenoxam, metalaxilo-M, metam, metam-amonio, metam-potasio, metam-sodio, metconazol, metasulfocarb, yoduro de metilo, isotiocianato de metilo, metiram, metominostrobina, metrafenona, mildiomicina, miclobutanilo, nabam, nitrotal-isopropilo, nuarimol, octilina, ofurace, ácido oléico (ácidos grasos), orisastrobina, oxadixilo, oxina-cobre, fumarato de oxoconazol, oxicarboxina, penflufenol, pefurazoato, penconazol, penicurón, pentaclorofenol, laurato de pentaclorofenilo, pentiopirad, acetato de fenilmercurio, ácido fosfónico, ftalida, picoxistrobina, polioxina B, polioxinas, polioxorim, bicarbonato de potasio, hidroxiquinoleinsulfato de potasio, probenazol, procloraz, procimidona, propamocarb, hidrocloreuro de propamocarb, propiconazol, propineb, proquinazid, protioconazol, piraclostrobina, piraxostrobina, pirazofos, piribencarb, piributicarb, pirifenox, pirimetanilo, piriofenona, pirometostrobina, piroquilón, quinoclamina, quinoxifeno, quintozeno, extracto de *Reynoutria sachalinensis*, sedaxano, siltiofam, osimeconazol, 2-fenilfenóxido de sodio, bicarbonato de sodio, pentaclorofenóxido de sodio, espiroxamina, azuleno, SYP-Z071, SYP-048, SYP-Z048, aceites de alquitrán, tebuconazol, tebufloquina, tecnazeno, tetraconazol, tiabendazol, tifulzamida, tiofanato-metilo, tiram, tiadinilo, tolclfosmetilo, tolifluanida, triadimefón, triadimenol, triazopirimidina, triazoxida, triciclazol, tridemorf, trifloxistrobina, triflumizol, triflorina, triticonazol, validamicina, valifenal, valifenato, vinclozolina, zineb, ziram, zoxamida, (RS)-N-(3,5-diclorofenil)-2-(metoximetil)-succinimida, 1,2-dicloropropano, 1,3-dicloro-1,1,3,3-tetrafluoroacetona hidrato, 1-cloro-2,4-dinitronaftaleno, 1-cloro-2-nitropropano, 2-(2-heptadecil-2-imidazolin-1-il)-etanol, 1,1,4,4-tetraóxido de 2,3-dihidro-5-fenil-1,4-ditiina, acetato de 2-metoxietilmercurio, cloruro de 2-metoxietilmercurio, silicato de 2-metoxietilmercurio, 3-(4-clorofenil)-5-metil-rodanina, 4-(2-nitroprop-1-enil)-fenil-tiocianato: ampropilfos, anilazina, azitiram, polisulfuro de bario, Bayer 32394, benodanilo, benquinol, benclorol, benzamacrilo, benzamacril-isobutilo, benzamorf, binapacrilo, butiobato, sulfato cromato de cinc cobre calcio y cadmio, carbamorf, CECA, clobentiazona, cloraniformetán, clorfenazol, clorquinol, climbazol, bis-(3-fenilsalicilato) de cobre, cromato de cobre y zinc, cufraneb, sulfato de hidrazinio cúprico, cuprobam, ciclafuramid, cipendazol, cipofuram, decafentina, diclona, diclozolina, diclobutrazol, dimetirimol, dinocón, dinosulfón, dinoterbón, dipirritión, ditalimfos, dodicina, drafoxolón, EBP, ESBP, etaconazol, etem, etirim, fenaminosulf, fenapanilo, fenitropán, fluotrimazol, furcarbanilo, furconazol, furconazol-cis, furneciclo, furofanato, gliodina, griseofulvina, halacrinato, Hercules 3944, hexiltiofos, ICIA0858, isopamfos, isovaldion, mebenilo, mecarbinzid, metaxozolón, mefuroxam, diciandiamida de metilmercurio, metsulfovax, milneb, anhídrido mucoclorico, miclozolina, N-3,5-diclorofenil-succinimida, N-3-nitrofenilitaconimida, natamicina, N-etilmercurio-4-toluenosulfonanilida, bis-(dimetilditiocarbamato) de níquel, OCH, dimetilditiocarbamato de fenilmercurio, fosdifeno, protiocarb; hidrocloreuro de protiocarb, piracarbolid, piridinitrilo, piroxiclor, piroxifur, quinacetol; sulfato de quinacetol, quinazamid, quinconazol, rabenzazol, salicilanilida, SSF-109, sultropeno, tecoram, tiadiflúor, ticiofeno, tioclorfenim, tiofanato, tioquinol, tioximida, triamifos, triarimol, triazbutilo, triclámida, UK-2A, derivados del UK-2A tales como, por ejemplo, isobutirato de (3S,6S,7R,8R)-8-bencil-3-(3-isobutiriloximetoxi)-4-metoxipicolinamido)-6-metil-4,9-dioxo-1,5-dioxan-7-ilo que tiene un número de registro CAS 328255-92-1 y se denominará en la presente memoria 328255-92-1, urbacid, XRD-563, zarilamid, IK-1140 y propargilamidas. La presente descripción contempla elegir fungicidas en esta lista con solubilidades en agua de aproximadamente 1.000 ppm o menos y formularlos como mesopartículas con un adyuvante incorporado o para mezcla en tanque. Los

fungicidas preferidos son aquellos con solubilidades en agua de aproximadamente 100 ppm o menos. Los fungicidas más preferidos son aquellos con solubilidad en agua de 10 ppm o menos. Los fungicidas se pueden elegir en basándose en su solubilidad en agua publicada en compendios como The Pesticide Manual, cuadragésima edición, ISBN 1-901396-14-2.

5 Muchas clases y tipos de herbicidas son útiles en agricultura. Los ejemplos incluyen herbicidas de amida, tales como alidoclor, beflubutamid, benzadox, benzipram, bromobutida, cafenstrol, CDEA, clortiamid, ciprazol, dimetenamid, dimetenamid-P, difenamid, epronaz, etnipromid, fentrazamida, flupoxam, fomesafeno, halosafeno, isocarbamid, isoxabeno, napropopamida, naptalam, petoxamid, propizamida, quinonamida y tebutam; herbicidas de anilida, tales como cloranocilo, cisanilida, clomeprop, cipromida, diflufenicán, etobenzanid, fenasulam, flufenacet, flufenicán, mefenacet, mefluidida, metamifop, monalida, naproanilida, pentanoclor, picolinafeno y propanilo; herbicidas de arilalanina, tales como benzoilprop, flamprop y flamprop-M; herbicidas de cloroacetanilida, tales como acetoclor, alaclor, butaclor, betenaclor, delaclor, dietatilo, dimetaclor, matazaclor, metolaclor, S-metolaclor, pretilaclor, propaclor, propisoclor, prinaclor, terbuclor, teniclor y xilaclor; herbicidas de sulfanilida tales como benzofluor, perfluidona, pirimsulfán y profluazol; herbicidas de sulfanamida, tales como asulam, carbasulam, fenasulam y orizalín; herbicidas antibióticos, tales como bilanafós; herbicidas de ácido benzoico, tales como clorambeno, dicamba, 2,3,6-TBA y tricamba; herbicidas de ácido pirimidiniloxibenzoico, tales como bispiribac y piriminobac; herbicidas de ácido pirimidiniltiobenzoico, tales como piriotiobac; herbicidas de ácido ftálico, tales como clortal; herbicidas de ácido picolínico, tales como aminopirialid, clorpiralid y picloram; herbicidas de ácido quinolinicarboxílico, tales como quinclorac y quinmerac; herbicidas de arsénico, tales como ácido cacodílico, CMA, DSMA, hexaflurato, MAA, MAMA, MSMA, arsenito de potasio y arsenito de sodio; herbicidas de benzoilciclohexanodiona, tales como mesotriona, sulcotriona, tefuriltriona y tembotriona; herbicidas de alquilsulfonato de benzofuranilo, tales como benfuresato y etofumesato; herbicidas de carbamato, tales como asulam, carboxazol clorprocarb, diclormato, fenasulam, karbutilato y terbucarb; herbicidas de carbanilato, tales como barbán, BCPC, carbasulam, carbetamida, CEPC, clorbufam, clorprofam, CPPC, desmedifam, fenisofam, fenmedifam, fenmedifam-etilo, profam y swep; herbicidas de ciclohexenoxima, tales como aloxidim, butroxidim, cletodim, cloproxidim, cicloxidim, profoxidim, setoxidim, tepraloxidim y tralcoxidim; herbicidas de ciclopropilisoxazol, tales como isoxaclortol e isoxaflutol; herbicidas de dicarboximida, tales como benzfendizona, cinidon-etilo, flumezina, flumiclorac, flumioxazina y flumipropina; herbicidas de dinitroanilina, tales como benfluralina, butralina, dinitramina, etalfluralina, flucoralina, isopropalina, metalpropalina, nitalina, orizalina, pendimetalina, prodiamina, profluralina y trifluralina; herbicidas de dinitrofenol, tales como dinofenato, dinoprop, dinosam, dinoseb, dinoterb, DNOC, etinofeno y medinoterb; herbicidas de difenil éter, tal como etoxifeno; herbicidas de nitrofenil éter, tales como acifluorfenol, aclonifeno, bifenox, clormetoxifeno, clornitrofenol, etnipromid, fluorodifeno, fluoroglicofeno, fluoronitrofenol, fomesafeno, furiloxifeno, halosafeno, lactofeno, nitrofenol, nitrofluorfenol y oxifluorfenol; herbicidas de ditiocarbamato, tales como dazomet y metam; herbicidas alifáticos halogenados, tales como alorac, cloropón, dalapón, flupropanato, hexafluoroacetona, yodometano, bromuro de metilo, ácido monocloroacético, SMA y TCA; herbicidas de imidazolinona, tales como imazametabenz, imiazamos, imazapic, imazapir, imazaquin e imazetapir; herbicidas inorgánicos, tales como sulfamato de amonio, bórax, clorato de calcio, sulfato de cobre, sulfato ferroso, azida de potasio, cianato de potasio, azida de sodio, clorato de sodio y ácido sulfúrico; herbicidas de nitrilo, tales como bromobonilo, bromoxinilo, cloroxinilo, diclorobenilo, yodobonilo, ioxinilo y piraclonilo; herbicidas organofosforados, tales como amiprofos-metilo, anilofós, bensulida, bilanafós, butamifós, 2,4-DEP, DMPA, EBEP, fosamina, glufosinato, glifosato y piperofós; herbicidas fenoxi, tales como bromofenoxim, clomeprop, 2,4-DEB, 2,4-DEP, difenopenteno, disul, erbón, etnipromid, fenteracol y trifopsima; herbicidas fenoxiacéticos, tales como 4-CPA, 2,4-D, 3,4-DA, MCPA, MCPA-tioetilo y 2,4,5-DP, fenopropo, mecoprop y mecoprop-P; herbicidas ariloxifenoxipropiónicos, tales como clorazifop, clodinafop, clofop, cihalofop, diclofop, fenoxaprop, fenoxaprop-P, fentiaprop, fluazifop, fluazifop-P, haloxifop, haloxifop-P, isoxapirifop, matamifop, propaquizafop, quizalofop, quizalofop-P y trifop; herbicidas de fenilendiamina, tales como dinitramina y prodiamina; herbicidas de pirazolilo, tales como benzoifenap, pirazolinato, pirasulfotol, pirazoxifeno, piroxasulfona y topramezona; herbicidas de pirazolilfenilo, tales como fluazolato y piraflufeno; herbicidas de piridazina, tales como credazina, piridafol y piridato; herbicidas de piridazinona, tales como brompirazona, cloridazona, dimidazona, flufenpir, metflurazona, norflurazona, oxapirazona y pidanona; herbicidas de piridina, tales como aminopirialid, clodinato, clopirialid, ditiopir, fluroxipir, fluroxipir-meptilo, haloxidina, picloram, picolinafeno, pirioclor, tiazopir y triclopir; herbicidas de pirimidindiamina, tales como iprimidam y tioclorim; herbicidas de amonio cuaternario, tales como ciperquat, dietamquat, difenzoquat, diquat, morfamquat y paraquat; herbicidas de tiocarbamato, tales como butilato, cicloato, dialato, EPTC, esprocarb, etiolato, isopolinato, metiobencarb, molinato, orbencarb, pebulato, prosulfocarb, piributicarb, sufalato, tiobencarb, tiocarbazilo, tri-alato y vermolato; herbicidas de tiocarbonato, tales como dimexano, EXD y proxán; herbicidas de tiourea, tal como metiurona; herbicidas de triazina, tales como dipropetrina, triaziflam y trihidroxitriazina; herbicidas de clorotriazina, tales como atrazina, clorazina, cianazina, ciprazina, eglinazina, ipazina, mesoprazina, procirozina, proglinazina, propazina, sebutilazina, simazina, terbutilazina y trietazina; herbicidas de metoxitriazina, tales como atratona, metometona, prometona, secbumetona, simetona y terbumetona; herbicidas de metiltiotriazina tales como ametrina, aziprotina, cianatrina, desmetrina, dimetametrina, metoprotrina, prometrina, simetrina y terbutrina; herbicidas de triazinona tales como ametrindiona, amibuzina, hexazinona, isometiozina, metamitriona y metribuzina; herbicidas de triazol tales como amitrol, cafenstrol, epronaz y flupoxam; herbicidas de triazolona tales como amicarbazona, bencarbazona, carfentrazona, flucarbazona, propoxicarbazona, sulfentrazona y tiencarbazona-metilo; herbicidas de triazolopirimidina tales como cloransulam, diclosulam, florasulam, flumetsulam, metosulam, penoxsulam y piroxsulam; herbicidas de uracilo tales como butafenacilo, bromacilo, flupropacilo, isocilo, lenacilo y terbacilo; 3-

feniluracilos; herbicidas de urea tales como benztiaturón, cumilurón, ciclurón, dicloralurea, diflufenzopir, isonorurón, isourón, metabenztiaturón, monisourón y norurón; herbicidas de fenilurea tales como anisurón, buturón, clorobromurón, cloreturón, clorotolurón, cloroxurón, daimurón, difenoxurón, dimefurón, diurón, fenurón, fluometurón, fluotiurón, isoproturón, linurón, metiurón, metildimrón, metobenzurón, metobromurón, metoxurón, monolinurón, monurón, neburón, paraflurón, fenobenzurón, sidurón, tetraflurón y tidiazurón; herbicidas de pirimidinilsulfonilurea tales como amidosulfurón, azimsulfurón, bensulfurón, clorimurón, ciclosulfamurón, etoxisulfurón, flazasulfurón, flucetosulfurón, flupirsulfurón, foramsulfurón, halosulfurón, imazosulfurón, mesosulfurón, nicosulfurón, ortosulfamurón, oxasulfurón, primisulfurón, pirazosulfurón, rimsulfurón, sulfometurón, sulfosulfurón y trifloxisulfurón; herbicidas de triazinilsulfonilurea tales como clorosulfurón, cinosulfurón, etametsulfurón, yodosulfurón, metsulfurón, prosulfurón, tifensulfurón, triasulfurón, tribenurón, trifluisulfurón y tritosulfurón; herbicidas de tiadiazolilurea tales como butiurón, etidimurón, tebutiurón, tiazflurón y tidiazurón; y herbicidas no clasificados tales como acroleína, alcohol alílico, azafenidina, benazolina, bentazona, benzobiciclón, butidazol, cianamida de calcio, cambendicloro, clorfenac, clorofenprop, cloroflurazol, cloroflurenol, cinmetilina, clomazona, CPMF, cresol, ortodichlorobenceno, dimepiperato, endotal, fluorimidina, fluridona, fluorocloridona, flurtamona, flutiacet, indanofano, metazol, isotiocianato de metilo, nipraclofeno, OCH, oxadiargilo, oxadiazón, oxaziclomefona, pentaclorofenol, pentoxazona, acetato de fenilmercurio, pinoxadeno, prosulfalina, piribenzoxima, piriftalida, quinoclamina, rodetanilo, sulglicapina, tidiazimina, tridifano, trimeturon, tripropindano y tritac. La presente descripción contempla elegir herbicidas de esta lista con solubilidades en agua de aproximadamente 1.000 ppm o menos y formularlos como mesopartículas con adyuvantes incorporados o para mezcla en tanque. Los herbicidas preferidos son aquellos con solubilidad en agua de aproximadamente 100 ppm o menos. Los herbicidas más preferidos son aquellos con solubilidades en agua de 10 ppm o menos. Los herbicidas se pueden elegir basándose en las solubilidades en agua publicadas en compendios tales como The Pesticide Manual, decimocuarta edición, ISBN 1-901396-14-2.

Muchas clases y tipos de modificadores de la fisiología o de la estructura de las plantas son útiles en agricultura. Los ejemplos incluyen ancimidol, aminoetoxivinilglicina, 6-bencilaminopurina, carvona, clorflurenol-metilo, cloruro de cloromequat, cloxifonac, 4-CPA, ciclanilida, citoquininas, daminozida, diquegulac, etefón, flurenol, flurprimidol, flurclorfenurón, ácidos giberélicos, giberelinas, inabenfida, ácido indol-3-ilacético, ácido 4-indol-3-ilbutírico, hidrazida maleica, cloruro de mepiquat, 1-metilciclopropeno, 2-(1-naftil)-acetamida, ácido 1-naftilacético, ácido 2-naftiloxiacético, nitrofenolatos, paclobutrazol, ácido N-fenil-ftalámico, porhexadiona-calcio, dihidrojasmonato de n-propilo, tidiazurón, tribufós, trinexepac-etilo y uniconazol. La presente descripción contempla elegir modificadores de esta lista con solubilidades en agua de aproximadamente 1.000 ppm o menos y formularlos como mesopartículas con adyuvantes incorporados o para mezcla en tanque. Los modificadores preferidos son aquellos con solubilidades en agua de aproximadamente 100 ppm o menos. Los modificadores más preferidos son aquellos con solubilidades en agua de 10 ppm o menos. Los modificadores se pueden elegir basándose en las solubilidades en agua publicadas en compendios tales como The Pesticide Manual, decimocuarta edición, ISBN 1-901396-14-2.

Las formulaciones de mesopartículas de herbicidas según varios modos de realización se pueden usar en combinación con una gran variedad de protectores herbicidas, incluyendo protectores tales como benoxacor, bentiocarb, brasinólida, cloquintocet (mexilo), ciometrinilo, ciprosulfamida, daimurón, diclormida, diclonón, dimepiperato, disulfotón, fencorazol-etilo, fenclorim, flurazol, fluxofenim, furilazol, isoxadifeno-etilo, mefenpir-dietilo, MG 191, MON 4660, anhídrido naftálico (NA), oxabetrinilo, R29148 y amidas del ácido N-fenilsulfonilbenzónico. El nivel de ingrediente activo en la mesopartícula usada para preparar estas formulaciones puede variar de aproximadamente 0,001%p a aproximadamente 99%p. Se contempla que las formulaciones de mesopartículas de herbicidas se puedan combinar con adyuvantes incorporados o para mezcla en tanque y con protectores herbicidas. Además se contempla que los protectores herbicidas por sí mismos puedan ser formulados como mesopartículas, como partículas de tamaño convencional o incluso disueltos directamente en la formulación que contiene las mesopartículas de herbicida y los adyuvantes incorporados.

Se contempla que las mesopartículas y adyuvantes de la presente descripción se puedan usar con varios ingredientes convencionales de formulación, tales como disolventes o diluyentes acuosos o no acuosos en los que las mesopartículas se ponen en suspensión o en lechada a una concentración del ingrediente activo agrícola, con respecto a la formulación, de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 95% y, más generalmente en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 50%. El adyuvante puede estar incluido en estas formulaciones convencionales que contienen las mesopartículas con una concentración, con respecto a la formulación, de aproximadamente 01% a aproximadamente 90% y, más generalmente, en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 50%. Los ingredientes inactivos o inertes convencionales tales como dispersantes, agentes espesantes, adherentes, agentes formadores de película, tampones, emulsionantes, agentes anticongelantes, colorantes, estabilizantes, vehículos sólidos y similares también pueden ser incorporados en estas formulaciones que contienen las mesopartículas y adyuvantes.

Se contempla que las formulaciones de IAs agrícolas contenidos en mesopartículas combinadas con adyuvantes penetrantes incorporados o para mezcla en tanque o un etoxilato de nonilfenol se pueden utilizar para controlar insectos, ácaros, enfermedades de las plantas o malas hierbas proporcionando y aplicando una cantidad efectiva desde el punto de vista agrícola de la formulación de mesopartículas al menos a uno de los siguientes: la planta, el follaje de la planta, las flores, los tallos, los frutos, el área adyacente a la planta, el suelo, las semillas, semillas germinadas, raíces, medios de crecimiento líquidos y sólidos y disoluciones de crecimiento hidropónico. La formulación de mesopartículas combinada con adyuvantes incorporados o para mezcla en tanque se pueden diluir

en un diluyente agrícola adecuado, tal como agua, y aplicarse por cualquier método convencional, incluyendo pero sin limitarse a ellos: 1) aplicación como una pulverización foliar, preferiblemente en un volumen suficiente para humedecer el follaje, 2) aplicación como un rociado al suelo, 3) aplicación a las semillas, 4) aplicación por riego por goteo, y 5) aplicación por inyección en el suelo o por medios de crecimiento hidropónico. Se prevé además que las formulaciones de mesopartículas se puedan aplicar en una mezcla con formulaciones convencionales de IAs agrícolas, nutrientes de las plantas y reguladores de crecimiento. Las formulaciones convencionales de los IAs incluyen disoluciones tales como dispersiones de aceite en agua o de agua en aceite, concentrados emulsionables, disoluciones de IAs en agua, concentrados pulverizables de IAs como partículas en suspensión con un diámetro medio en volumen de aproximadamente 1 micrón o más, IAs en forma de polvos humectables con un diámetro medio en volumen de aproximadamente 1 micrón o más e IAs en forma de gránulos con un diámetro medio en volumen de aproximadamente 10 micrones o más.

Ejemplos

Medidas del tamaño de partícula

El tamaño de partícula puede ser determinado en particular por el método conocido de dispersión cuasielástica de la luz. Un dispositivo que puede ser utilizado para esta determinación es el analizador de tamaño de nanopartículas Brookhaven 90Plus. Este dispositivo proporciona una medida del diámetro medio por espectroscopía de correlación fotónica (o PCS). Además, también se puede usar el Malvern MasterSizer 2000 para las medidas del tamaño de partícula. Alternativamente, el tamaño de partícula se puede medir por otras técnicas conocidas incluyendo la centrifugación o microscopía electrónica.

Síntesis de las mesopartículas

Preparación de disoluciones madre de los aminoácidos usados para sintetizar las mesocápsulas

Antes de la iniciación de las distintas reacciones usadas para sintetizar las mesocápsulas ejemplo descritas en la presente memoria, se prepararon disoluciones madre de glicina y lisina en las proporciones listadas en la figura 1.

Métodos generales usados para preparar las mesocápsulas de poliurea descritas en la presente memoria

Un método característico usado para sintetizar una formulación de mesopartícula de poliurea representativa se describe a continuación usando los ingredientes y cantidades listados en la figura 2. En resumen, se añaden fenbuconazol, acetato de bencilo, hexadecano y PAPI™ 27 MDI polimérico (The Dow Chemical Co.) a un matraz de 60 ml y se mezclaron hasta que estaba uniforme. Se añadieron disoluciones de tensioactivo, agua y glicina al matraz y se mezclaron con un mezclador manual Biohomogenizer durante aproximadamente 10 segundos para crear una pre-emulsión. El matraz se colocó en un baño de hielo y la pre-emulsión se sonicó durante 5 minutos usando un sonicador Branson 184V con un 40% de potencia para crear la emulsión final que se convirtió en mesocápsulas de poliurea por adición del reticulante. El diámetro de partícula medio en volumen de las mesocápsulas en cada muestra se midió usando un analizador de tamaño de nanopartículas Brookhaven 90Plus. Las formulaciones de mesocápsulas listadas en la figura 2 se elaboraron usando este método. Como se indica en la figura 2, las composiciones de las mezclas de reacción se variaron para crear las formulaciones descritas en la presente memoria. Las formulaciones mencionadas en la figura 6 se ensayaron en plantas para determinar sus propiedades curativas y preventivas de control de enfermedades en plantas.

El siguiente procedimiento se utilizó con los ingredientes y cantidades listadas en la figura 3 para elaborar suspensiones de mesocápsulas de epoxiconazol (muestra 15), fluroxipir-meptilo (muestra 16B) y 328255-92-1 (muestra 14). Se prepararon la fase oleosa y la fase acuosa de forma separada. El ingrediente activo 328255-92-1 se disolvió en la mezcla disolvente para elaborar 77% de la fase oleosa, seguido por adición de 3% de hidrófobo y 20% del isocianato (1^{er} monómero) para proporcionar la fase oleosa completa. A la fase acuosa se le añadió Proxel™ GXL (Arch UK Biocides, Ltd.; 01% de la formulación total) y laurilsulfato de sodio (3% de la fase oleosa). La fase acuosa se combinó con la fase oleosa y la mezcla se agitó magnéticamente durante 2 minutos para hacer una pre-emulsión, que subsiguientemente se sonicó durante 4-5 minutos usando un dispositivo Vibra Cell™ (Sonics & Materials, Inc.) a 750 W y 24-25% de amplitud en un baño de hielo/agua para elaborar una emulsión estable de aceite-en-agua a escala mesoscópica. Después de agitación, se añadió poliamina (2^o monómero) para que reaccione con el isocianato para formar la corteza de poliurea. Las muestras de formulación 14, 15 y 16B referenciadas en la figura 6 se ensayaron en plantas para determinar sus propiedades de control de plagas.

Método general usado para preparar las partículas de mesomatriz de látex descritas en la presente memoria

A continuación se describe un método característico usado para sintetizar una formulación de partículas de mesomatriz de látex representativa. Las fases acuosa y oleosa se prepararon separadamente. Para preparar la fase acuosa, se añadió la cantidad deseada de tensioactivo a agua DI en un recipiente de vidrio de 8 onzas (0,24 L). Para preparar la fase oleosa, se midió el fenbuconazol, iniciador, monómero, co-monómero, monómero seco y ultrahidrófobo. Después de que ambas disoluciones se volvieran transparentes, se añadió la fase oleosa en la fase acuosa con agitación magnética. Esta mezcla se pre-emulsionó en un baño de hielo-agua con agitación magnética durante 30 minutos. La emulsión anterior se sonicó (450 vatios, 100 mL, 6-8 minutos) en un baño de hielo-agua

para producir una miniemulsión de aceite-en-agua estable. Se añadieron 50 mL de la miniemulsión resultante en un matraz de reacción de vidrio con fondo redondo de 250 mL y el matraz se desgasificó 3-4 veces con vacío/purga de N₂. La miniemulsión se polimerizó a 75°C en atmósfera de nitrógeno durante 1-2 horas. La figura 4 muestra las cantidades específicas usadas de cada reactivo. Las formulaciones polimerizadas se usaron tal cual o se diluyeron para obtener el nivel deseado de ingrediente activo y se ensayaron en plantas para determinar sus propiedades curativas y preventivas de control de enfermedades en plantas.

Evaluación biológica de las composiciones de mesopartículas

Con referencia ahora a la figura 6, la tabla incluye un listado de las formulaciones que se ensayaron. Las formulaciones de mesopartículas de fenbuconazol listadas en la figura 6 se ensayaron para medir sus efectos curativos y protectores frente a la enfermedad septoriosis en hoja de trigo, que es producida por el hongo *Septoria tritici*. Las formulaciones de partícula de mesomatriz de látex y de partícula en mesocápsula de poliurea se ensayaron para medir sus efectos curativos y protectores sobre la enfermedad septoriosis del trigo en series separadas de plantas de trigo (variedad cultivada Yuma). Cada formulación se diluyó en agua y se ensayó con las tasas de 125; 41,4; 13,8; 4,6; y 1,4 g de sustancia activa/Ha. Cada una de las cuatro meso-formulaciones se ensayó con y sin Uptake Oil™ (Dow AgroSciences, LLC) con una tasa de 0,5% v/v en la disolución de pulverización final. Uptake Oil™ es un adyuvante penetrante que comprende 582 g/L de aceite parafínico, 7,5 g/L de ácido oleico, 145 g/L de tensioactivo Poliglicol 26-2 (The Dow Chemical Company), 95 g/L de emulsionante Teric™ 12-A3 (Huntsman Corporation) y 42,5 g/L de Aromatic 150. Con referencia a la figura 6, se ensayó una formulación de mesocápsula de 328255-92-1 con y sin Uptake™ o Trycol 5941. Cada formulación se diluyó en agua y se ensayó con las tasas de 62,5; 20,8; 6,9; 2,3 y 0,8 g de sustancia activa/Ha. Las unidades experimentales de estos ensayos consistían en 8 a 10 plantas de trigo cultivadas en macetas de 5 cm por 5 cm de medio de crecimiento que comprendía mitad de MetroMix y mitad de suelo franco arcilloso. Cada tratamiento fue replicado cuatro veces y los tratamientos se aleatorizaron después de aplicar los productos químicos.

Las plantas para los ensayos curativos se inocularon en la etapa de crecimiento de 2 hojas dos o tres días antes de que se aplicaran las formulaciones, dependiendo del ensayo. Para los ensayos de protección, las formulaciones se aplicaron en la etapa de crecimiento de dos hojas y las plantas se inocularon tres o cuatro días después, dependiendo del ensayo. Los tratamientos se aplicaron usando una pista de rociado Gen III Research Sprayer (DeVries Mfg., Hollandale MN) calibrada para liberar 100 L/Ha y equipado con una boquilla de pulverización Spraying Systems 8002E TeeJet.

El inóculo del patógeno foliar, *Septoria tritici*, se preparó cultivando los conidios a partir de picnidios abiertos recientemente y maduros. Se preparó una suspensión acuosa de conidios contando varias muestras en un hemocitómetro y ajustando a continuación la suspensión a 1,000.000 conidios/mL. Las plantas se inocularon aplicando una niebla fina con un pulverizador de aire comprimido a baja presión con un volumen de aproximadamente 200 mL de inóculo para 80 macetas de trigo. Después de la inoculación, las plantas se incubaron en una sala de rocío oscura (22°C) a 99-100% de humedad relativa durante 48 horas adicionales y a continuación se colocaron en un invernadero ajustado a 20°C y con un fotoperiodo de 14 horas durante el resto del ensayo. El crecimiento de las plantas se mantuvo mediante la aplicación regular de disolución diluida de fertilizante líquido.

Se evaluó la enfermedad en los plantones de trigo aproximadamente 21 días después de la inoculación. El porcentaje de enfermedad se evaluó haciendo una estimación visual del porcentaje de hoja que mostraba los síntomas de enfermedad. Las plantas que primero se inocularon y a continuación se trataron con el producto químico dos días después presentaron indicios de efectos curativos. Las plantas que se trataron primero y a continuación se inocularon cuatro días después presentaron indicios de efectos protectores. El nivel de enfermedad sobre las plantas de control sin tratar en el ensayo curativo fue de 82%. El nivel de enfermedad en las plantas de control no tratadas en el ensayo de protección fue de 95%.

El porcentaje de enfermedad se convirtió en porcentaje de control de enfermedad usando la fórmula siguiente: (% de enfermedad medio en control sin tratamiento – % de enfermedad medio con tratamiento)/(% de enfermedad medio en control sin tratamiento) x 100%. El porcentaje de control de enfermedad en cada serie de mesoformulaciones aplicada con adyuvante se comparó con los niveles reales y esperados de control para la misma serie aplicada sin adyuvante usando la ecuación de Colby.

Con referencia a las figuras 7 y 8, los resultados de los diferentes ensayos son como se indica a continuación. En los ensayos curativos y de protección (figura 7), la adición de Uptake Oil™ produjo una mejora de la eficacia curativa y protectora de todas las mesoformulaciones de fenbuconazol sobre la septoriosis. La figura 8 muestra una comparación de las relaciones de mejora para las 4 mesoformulaciones con respecto a la relación de mejora para el fenbuconazol 75% WP. La relación de mejora es un cálculo hecho dividiendo el factorial del control de enfermedad para todas las tasas sin aceite por el factorial para todas las tasas con Uptake Oil™. Los cálculos muestran que, sea indicado por los datos curativos o por los datos de protección, el nivel de aumento experimentado por las formulaciones mesoscópicas es considerablemente mayor que la mejora con 75 WP.

Se ensayaron los efectos protectores o curativos de varias formulaciones de mesopartículas de fungicidas frente a la roya parda en trigo. Se ensayaron los efectos protectores de una formulación de mesocápsulas de poliurea de

328255-92-1 (muestra 14) frente a la roya parda del trigo que es producida por el hongo *Puccinia recondita f. sp. Tritici*. El ensayo se realizó en plantas de trigo (variedad cultivada Yuma). Cada formulación se diluyó en agua y se ensayó con tasas de 62,5; 20,8 y 6,9 g de sustancia activa/Ha. La mesoformulación se ensayó con y sin Uptake Oil™ con una tasa de 0,5% v/v en la disolución de pulverización final. Cada unidad experimental consistía en 8 a 10 plantas de trigo cultivadas en macetas de 5 cm por 5 cm con medio de crecimiento que comprendía mitad de MetroMix y mitad de suelo franco arcilloso. Cada tratamiento fue replicado cuatro veces y los tratamientos se aleatorizaron después de aplicar los productos químicos.

Las plantas para los ensayos curativos se inocularon en la etapa de crecimiento de 2 hojas dos días antes de que se aplicaran las formulaciones. Para los ensayos de protección, las formulaciones se aplicaron en la etapa de crecimiento de dos hojas y las plantas se inocularon cuatro días después con el hongo que produce la roya parda. Con referencia ahora a la figura 6, se ensayaron los efectos curativos de varias formulaciones de mesopartículas frente a la roya parda del trigo. Una formulación de mesocápsulas de 328225-92-1 se ensayó con y sin Uptake™ o Trycol® 5941; una formulación de mesocápsula de epoxiconazol se ensayó con y sin Uptake™. Cada formulación se diluyó en agua y se ensayó con tasas de 62,5; 20,8; 6,9; 2,3 y 0,8 g de sustancia activa/Ha. Los tratamientos se aplicaron usando una pista de rociado Gen III Research Sprayer (DeVries Mfg., Hollandale MN) equipada con una boquilla de pulverización Spraying Systems 8002E TeeJet y calibrada para liberar 100 L/Ha.

El inóculo del patógeno foliar, *Puccinia recondita f. sp. tritici*, se preparó cultivando uredosporas a partir de pústulas abiertas recientemente y maduras. La suspensión acuosa final de uredosporas se preparó usando las siguientes relaciones: 0,1 g de uredosporas, añadidas a tres gotas de Tween 20 y a continuación mezclado como una pasta. A la pasta se le añadieron 100 ml de agua destilada. La suspensión produjo aproximadamente 1,000.000 uredios/mL. Las plantas se inocularon aplicando una niebla fina con un pulverizador de aire comprimido a baja presión con un volumen de aproximadamente 300 mL para 80 macetas de trigo. Después de la inoculación, las plantas se incubaron en una sala de rocío oscura (22°C) a 99-100% de humedad relativa durante 24 horas y a continuación se colocaron en un invernadero ajustado a 24°C y con un fotoperíodo de 14 horas durante el resto del ensayo. El crecimiento de las plantas se mantuvo mediante la aplicación regular de disolución diluida de fertilizante líquido.

Se evaluó la enfermedad en los plantones de trigo aproximadamente 7-8 días después de la inoculación. El porcentaje de enfermedad se evaluó haciendo una estimación visual del porcentaje de enfermedad en la hoja principal.

Con referencia ahora a la figura 9, los resultados del ensayo indicaron que la adición de Uptake Oil™ (Dow AgroSciences, LLC) produjo una mejora de la eficacia protectora de la formulación de mesocápsulas de 328255-92-1 sobre la roya parda.

Con referencia ahora a la figura 11, los resultados del ensayo indican que la adición de Uptake™ (Dow AgroSciences, LLC) o Trycol® 5491 (Cognis Corporation) produjo un aumento de la eficacia curativa de la formulación de mesocápsulas de 328255-92-1 sobre la roya parda. Además, los resultados del ensayo indican que la adición de Uptake™ (Dow AgroSciences, LLC) o Trycol® 549 produjo un aumento de la eficacia curativa de la formulación de mesocápsulas de 328255-92-1 sobre la roya parda. Además, los resultados del ensayo indican que la adición de Uptake™ (Dow AgroSciences, LLC) produjo un aumento de la eficacia curativa de la formulación de mesocápsulas de epoxiconazol sobre la roya parda.

Con referencia ahora a la figura 12, los resultados del ensayo indican que la adición de Uptake™ (Dow AgroSciences, LLC) o Trycol® 5941 (Cognis Corporation) produjo un aumento de la eficacia protectora de la formulación de mesocápsulas de 328255-92-1 sobre la septoriosis. Además, los resultados del ensayo indican que la adición de Uptake™ (Dow AgroSciences, LLC) produjo un aumento de la eficacia protectora de la formulación de mesocápsulas de epoxiconazol sobre la septoriosis.

Con referencia ahora a la figura 13, los resultados del ensayo indican que la adición de Uptake™ (Dow AgroSciences, LLC) o Trycol® 5941 produjo un aumento de la eficacia curativa de la formulación de mesocápsulas de 328255-92-1 sobre la septoriosis. Además, los resultados del ensayo indican que la adición de Uptake™ (Dow AgroSciences, LLC) produjo un aumento de la eficacia curativa de la formulación de mesocápsulas de epoxiconazol sobre la septoriosis.

Con referencia ahora a la figura 6, la tabla incluye un listado de las formulaciones que se ensayaron que contenían el ingrediente herbicida fluoxipir-meptilo. Las formulaciones de mesocápsulas de poliurea elaboradas según varios modos de realización descritos en la presente memoria se compararon con y sin la adición de 0,15% v/v de Agral 90 (Norac Concepts Inc.) o 2,0% v/v de concentrado de aceite agrícola (CAA, Agri-dex; Helena Chemical Co.). La formulación de mesocápsulas de poliurea de fluoxipir-meptilo recogidas en la figura 6 se ensayó para medir sus efectos herbicidas después del nacimiento sobre varias especies de malas hierbas monocotiledóneas y dicotiledóneas usando los métodos descritos en la presente memoria.

Se usó una tierra para maceta con base de turba, Metro-mix 360, como medio de cultivo para este ensayo. El Metro-mix es un medio de cultivo que consiste en 35 a 45% de médula de fibra de coco especialmente procesada, 10 a 20% de vermiculita de grado hortícola, 15 a 25% de corteza de fresno procesada, 20 a 30% de variedad de musgo

5 esfagnaceo canadiense y nutrientes y otros ingredientes registrados. Se plantaron varias semillas de cada especie en macetas de 10 cm cuadrados y se regaron por encima dos veces al día. En el invernadero se propagaron a temperatura constante de 26 a 28°C y 50 a 60% de humedad relativa trigo sarraceno, *Polygonum convolvulus* (POLCO), alcotán, *Abutilon theophrasti* (ABUTH), avena salvaje, *Avena fatua* (AVEFA), alopecuro de los campos, *Alopecurus myosuroides* (ALOMY), bleo, *Amaranthus retroflexus* (AMARE), flor de pascua salvaje, *Euphorbia heterophylla* (EPHHL), morguelina común, *Stellaria media* (STEME), trinitaria, *Viola arvensis* (VIOAR) y cenizo común, *Chenopodium album* (CHEAL). Se suministró luz natural mediante lámparas elevadas de halogenuro metálico de 1.000 vatios con una iluminación media de $500 \text{ uE m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ de radiación activa para la fotosíntesis (PAR). El fotoperiodo fue de 16 horas. El material vegetal se regó superficialmente antes del tratamiento y por subirrigación después del tratamiento.

15 La mesoformulación de fluroxipir-meptilo se ensayó con tasas de 100, 50, 25 y 12,5 g de equivalente ácido/Ha. Las formulaciones se diluyeron con agua corriente y se aplicaron solas, con Agral 90 (Norac Concepts Inc.) a 0,25% v/v o con concentrado de aceite agrícola (CAA, Agri-dex; Helena Chemical Co.) a 2% v/v. Los tratamientos se aplicaron usando una pista de rociado elaborada por Allen Machine Works. El pulverizador usaba una boquilla de pulverización 8003E, presión de pulverización de 262 kPa y velocidad de 1,8 mph (2,9 km/h) para suministrar 187 L/Ha. La altura de la boquilla fue de 46 cm por encima de la cúpula de la planta. El estado de crecimiento de las distintas especies varió de 2 a 4 hojas. Los tratamientos se replicaron 1, 2 ó 3 veces dependiendo de la disponibilidad del material vegetal. Las plantas se volvieron a llevar al invernadero después del tratamiento y se regaron por subirrigación a lo largo de la duración del experimento. El material vegetal se fertilizó dos veces a la semana con disolución de fertilizante de Hoagland. Se hicieron evaluaciones visuales de porcentaje de control en una escala de 0 a 100% en comparación con las plantas de control no tratadas (donde 0 es igual a no control y 100 es igual a control completo).

25 Con referencia ahora a la figura 14, los resultados del ensayo del herbicida después del nacimiento indican que usar la formulación de mesocápsulas de fluroxipir-meptilo bien con Agral 90 (Norac Concepts Inc.) a 0,25% v/v o con concentrado de aceite agrícola (CAA, Agri-dex; Helena Chemical Co.) a 2% v/v produjeron generalmente niveles de control superiores en comparación con la formulación de mesocápsulas de fluroxipir-meptilo sola.

REIVINDICACIONES

- 1.- Una composición que comprende:
- 5 a) una mesopartícula que comprende un ingrediente activo agrícola débilmente soluble en agua que tiene un diámetro medio en volumen en un intervalo de $30\pm 3,0$ nm, a $500\pm 50,0$ nm; y
- b) un adyuvante, en el que el ingrediente activo agrícola tiene una solubilidad en agua de menos de $1.000 \pm 100,0$ ppm, la mesopartícula es al menos una entre una mesocápsula y una partícula de mesomatriz y el adyuvante es uno penetrante
o
un tensioactivo no iónico que representa un etoxilato de nonilfenol.
- 10 2.- La composición según la reivindicación 1, que comprende además ingredientes y diluyentes inertes.
- 3.- La composición según la reivindicación 1, en la que la fase oleosa de la mesocápsula comprende de $1\pm 0,1$ a $90\pm 9,0$ por ciento en peso del ingrediente activo agrícola o la partícula de mesomatriz comprende de $1\pm 0,1$ a $90\pm 9,0$ por ciento en peso del ingrediente activo agrícola.
- 15 4.- La composición según la reivindicación 1, en la que el adyuvante es un adyuvante incorporado, que comprende preferiblemente de $1\pm 0,1$ a $90\pm 9,0$ por ciento en peso de un concentrado de formulación acuosa o no acuosa, y un adyuvante para mezcla en tanque, que comprende preferiblemente de $0,05\pm 0,005$ a $5\pm 0,5$ por ciento en volumen de la disolución de pulverización diluida.
- 20 5.- La composición según la reivindicación 1, en la que el agente penetrante contiene al menos un aceite con base de petróleo, un aceite vegetal, un aceite de semillas y un aceite de semillas metilado y preferiblemente es un concentrado de aceite agrícola.
- 6.- La composición según la reivindicación 1, que comprende además un ingrediente activo agrícola formulado convencionalmente.
- 7.- Un método para controlar insectos, ácaros, enfermedades de las plantas o malas hierbas que incluye las etapas de:
- 25 - proporcionar una formulación que incluye la composición según la reivindicación 1, y
- aplicar una cantidad eficaz desde el punto de vista agrícola de la formulación al menos a uno de los siguientes: la planta, el follaje de la planta, las flores, los tallos, los frutos, el área adyacente a la planta, el suelo, las semillas, semillas germinadas, las raíces, medios de crecimiento líquidos y sólidos y disoluciones de crecimiento hidropónico
- 30 8.- El método según la reivindicación 7, en el que el método es para controlar insectos, enfermedades de las plantas o malas hierbas, y la cantidad eficaz desde un punto de vista agrícola de la formulación se aplica mezclada con una o más formulaciones convencionales de ingredientes activos agrícolas o nutrientes.
- 9.- La composición según la reivindicación 1, en la que el ingrediente activo agrícola se elige entre el grupo que consiste en fungicidas, insecticidas, acaricidas, herbicidas, protectores herbicidas y modificadores de la fisiología o
- 35 de la estructura de las plantas.
- 10.- La composición según la reivindicación 9, en la que la composición fungicida es un fungicida de triazol elegido preferiblemente entre el grupo que consiste en ciproconazol, difenocolazol, epoxiconazol, fenbuconazol, fluquinconazol, flutriafol, ipconazol, metconazol, miclobutanilo, propiconazol, protioconazol, tebuconazol, tetraconazol, triadimefón, triadimenol y triticonazol.
- 40 11.- La composición según la reivindicación 9, en la que el fungicida es el compuesto identificado como número CAS 328255-92-1, isoburitato de (3S,6S,7R,8R)-8-bencil-3-(3-(isobutiriloxi)metoxi)-4-metoxipicolinamido)-6-metil-4,9-dioxo-1,5-dioxonan-7-ilo.
- 12.- La composición según la reivindicación 9, en la que el herbicida es atrazina, un herbicida de piridina elegido entre el grupo que consiste en aminopiridid, clopiralid, fluroxipir, picloram y triclopir, o un herbicida de triazolopirimidina elegido entre el grupo que consiste en cloransulam, diclosulam, florasulam, flumetsulam, metosulam, pensoxsulam y piroxsulam.
- 45

FIGURA 1

	Glicina-Na 20%	Glicina-K 20%	L-lisina 25%	L-lisina-Na 37,5%	L-lisina-K 37,5%
Glicina	12,8 g	12,0 g	-	-	-
L-lisina	-	-	25 g	6,00 g	6,00 g
Hidróxido de sodio 5N en agua	33,9 g	-	-	8,20 g	-
Hidróxido de potasio al 45% en agua	-	16,6 g	-	-	5,13 g
Agua	17,3 g	31,4 g	75 g	1,80 g	4,89 g

FIGURA 2

	Denominación de la formulación	
	3-4	617A
<i>Fase oleosa combinada</i>		
Fenbuconazol	0,22 g	0,70 g
Acetato de bencilo	2,85 g	6,75 g
Hexadecano	0,15 g	0,36 g
PAPI™ 27 MDI polimérico ¹	0,81 g	4,22 g
<i>Adición de tensioactivo</i>		
Dodecilsulfato de sodio	0,020	0,36 g
<i>Adición de agua</i>		
Agua	35,8 g	28,1 g
<i>Adición de glicina</i>		
Glicina-Na al 20%	0,22 g	
<i>Adición de reticulador</i>		
L-lisina al 25%	-	8,25 g
L-lisina-Na al 37,5%	0,94 g	-
Diámetro medio de partícula en volumen	107 nm	144 nm

¹ PAPI™ 27 (The Dow Chemical Company)

FIGURA 3

Componentes de la suspensión de mesocápsulas		Muestra		
Tipo de ingrediente	Ingrediente ¹	14	15	16B
		(% en peso)	(% en peso)	(% en peso)
Ingrediente activo	328255-92-1	1,80		
Ingrediente activo	Fluroxipir-meptilo			5,73
Ingrediente activo	Epoxiconazol		1,40	
Disolvente	Acetofenona		17,30	
Disolvente	Ciclohexanona	15,79		
Disolvente	Aromatic 200	6,77	6,00	13,69
1 ^{er} monómero	PAPI TM 27	6,45	6,45	5,08
2 ^o monómero	L-lisina	3,52	3,52	2,77
Hidrófobo	Indopol TM H15	0,97	0,97	0,76
Dispersante	Laurilsulfato de sodio	0,97	0,97	0,76
Biocida	Proxel TM GXL	0,10	0,10	0,10
Equilibrio de agua	Agua	63,63	63,29	71,11
	Total	100,00	100,00	100,00
Diámetro medio de partícula en volumen (nm)		344	250	306

¹ PAPITM 27 (The Dow Chemical Company); IndopolTM H15 (INEOS Oligomers); ProxelTM GXL (Arch UK Biocides, Ltd.)

FIGURA 4

	Denominación de la formulación	
	1-6	1-10
Fenbuconazol, g	3,975	0,663
Tensioactivo	Dodecilsulfato de sodio	Dodecilsulfato de sodio
Tensioactivo (g)	0,336	0,5
Volumen de agua desionizada (mL)	67,66	92,5
Ultrahidrófobo	n-Hexadecano	n-Hexadecano
Ultrahidrófobo (mL)	0,49	0,19
Monómero ¹	MMA	MMA
Monómero (mL)	26,33	4,21
Co-monómero ¹	AA	AA
Co-monómero (g/mL)	0,47	0,15
Iniciador	AIBN	AIBN
Iniciador (g)	0,396	0,066
Monómero colorante	Colorante (naranja 240)	Colorante (naranja 240)
Monómero colorante (g)	0,015	0,003
Tiempo de sonicación @ 450 watios, min	6	8
Temperatura de polimerización, °C	75	75
Tiempo de polimerización, h	1,5	1,5
Diámetro medio de partícula en volumen (nm)	105	74

¹ MMA es monómero de metacrilato de metilo; AA es co-monómero de ácido acrílico

FIGURA 6

Muestra	Ingrediente activo	Tipo de formulación	% en peso activo
1-6	Fenbuconazol	Mesomatriz de látex	3,72
1-10	Fenbuconazol	Mesomatriz de látex	0,49
3-4	Fenbuconazol	Mesocápsula de poliurea	0,54
617A	Fenbuconazol	Mesocápsula de poliurea	0,99
Estándar	Fenbuconazol	Polvo humectable	75
14	328255-92-1	Mesocápsula de poliurea	1,8
15	Epoconazol	Mesocápsula de poliurea	1,4
16B	Fluroxipir-meptilo	Mesocápsula de poliurea	5,7

FIGURA 7

Número de formulación	Tipo de mesopartícula	Relación g de IA/Ha	Ensayo curativo	% curativo esperado del control sin mejora	Ensayo de protección	% protector esperado del control sin mejora
1-6	Partícula de matriz de látex	125	43		100	
1-6		41,4	9		100	
1-6		13,8	21		98	
1-6		4,6	0		60	
1-6		1,5	2		19	
1-6 más Uptake	Partícula de matriz de látex	125	100	43	99	100
1-6 más Uptake		41,4	100	9	100	100
1-6 más Uptake		13,8	100	21	98	98
1-6 más Uptake		4,6	94	0	99	60
1-6 más Uptake		1,5	82	2	94	19
1-10	Partícula de matriz de látex	125	82		100	
1-10		41,4	61		100	
1-10		13,8	0		97	
1-10		4,6	0		63	
1-10		1,5	0		77	
1-10 más Uptake	Partícula de matriz de látex	125	100	82	100	100
1-10 más Uptake		41,4	96	61	100	100
1-10 más Uptake		13,8	99	0	100	97
1-10 más Uptake		4,6	100	0	100	63
1-10 más Uptake		1,5	85	0	99	77
3-4	Cápsula de poliurea	125	98		100	
3-4		41,4	88		100	
3-4		13,8	83		100	
3-4		4,6	49		99	
3-4		1,5	9		88	
3-4 más Uptake	Cápsula de poliurea	125	100	98	100	100
3-4 más Uptake		41,4	100	88	100	100
3-4 más Uptake		13,8	98	83	100	100
3-4 más Uptake		4,6	100	49	100	99
3-4 más Uptake		1,5	99	9	100	88
617A	Cápsula de poliurea	125	70		100	
617A		41,4	67		100	
617A		13,8	23		100	
617A		4,6	11		88	
617A		1,5	27		46	
617A más Uptake	Cápsula de poliurea	125	100	70	100	100
617A más Uptake		41,4	100	67	100	100
617A más Uptake		13,8	100	23	100	100
617A más Uptake		4,6	100	11	100	88
617A más Uptake		1,5	95	27	100	46
Uptake		0	0		0	
Plantas sin tratamiento		0	0		0	

El nivel de enfermedad medido en las plantas sin tratar en los ensayos curativo y de protección de aproximadamente 82 y 95% respectivamente. Uptake™ (Dow AgroSciences, LLC).

FIGURA 8

Resultados del análisis factorial tasas				
Formulación	% de enfermedad en el ensayo curativo	Relación de mejora	% de enfermedad en el ensayo de protección	Relación de mejora
1-6 sin Uptake Oil	72	18	29,3	14,7
1-6 con Uptake Oil	4		2	
1-10 sin Uptake Oil	61,6	19,2	14,8	148
1-10 con Uptake Oil	3,2		0,1	
617A sin Uptake Oil	49,6	62	15,6	> 156
617A con Uptake Oil	0,8		0	
3-4 sin Uptake Oil	28,5	47,5	3	> 30
3-4 con Uptake Oil	0,6		0	
Fenbuconazol 75WP (formulación estándar) sin Uptake Oil	67	8,4	13	2,8
Fenbuconazol 75WP (formulación estándar) con Uptake Oil	8		4,7	

Uptake™ (Dow AgroSciences, LLC)

FIGURA 9

Número de formulación	Tipo	Relación g de IA/Ha	Ensayo de protección	% protector esperado del control sin mejora
14	Mesocápsula	69,2	94	
14		20,8	32	
14		6,9	16	
14 más Uptake Oil	Mesocápsula	69,2	98	94
14 más Uptake Oil		20,8	83	32
14 más Uptake Oil		6,9	29	16
Uptake Oil		0	0	
Plantas sin tratar		0	0	

Uptake™ (Dow AgroSciences, LLC)

FIGURA 11

Número de formulación	Tipo	Tasa (ppm)	Ensayo curativo % del control	% curativo esperado del control sin mejora
14	Mesocápsula	62,5	0	
14		20,8	0	
14		6,9	0	
14 más Uptake Oil	Mesocápsula	62,5	86	0
14 más Uptake Oil		20,8	87	0
14 más Uptake Oil		6,9	72	0
14 más Trycol 5941	Mesocápsula	62,5	76	0
14 más Trycol 5941		20,8	75	0
14 más Trycol 5941		6,9	72	0
15	Mesocápsula	6,9	92	
15		2,3	87	
15		0,8	91	
15 más Uptake Oil	Mesocápsula	6,9	100	92
15 más Uptake Oil		2,3	100	87
15 más Uptake Oil		0,8	100	91
Uptake Oil			0	
Trycol 5941			0	
Emery Emgard			0	
Plantas sin tratar			0	

Uptake™ (Dow AgroSciences, LLC); Trycol® 5941 (Cognis Corporation); Emery Emgard (una mezcla 85:15% en peso de Agnique ME 181-u (anteriormente denominada Emery 2301; Cognis Corporation) y Emgard 2033 (Cognis Corporation))

FIGURA 12

Número de formulación	Tipo	Tasa (g de IA/Ha)	Ensayo de protección	% de protección esperado del control sin mejora
14	Mesocápsula	6,9	71	
14		2,3	60	
14		0,8	48	
14 más Trycol 5941	Mesocápsula	6,9	98	78
14 más Trycol 5941		2,3	95	70
14 más Trycol 5941		0,8	95	61
15	Mesocápsula	2,3	88	
15		0,8	75	
15 más Uptake Oil	Mesocápsula	2,3	98	93
15 más Uptake Oil		0,8	96	86
Uptake Oil			45	
Trycol 5941			25	
Plantas sin tratar			0	

Uptake™ (Dow AgroSciences, LLC); Trycol® 5941 (Cognis Corporation)

FIGURA 13

Número de formulación	Tipo	Tasa (g de IA/Ha)	Ensayo curativo	% curativo esperado del control sin mejora
14	Mesocápsula	62,5	45	
14		20,8	40	
14		6,9	26	
14 más Uptake Oil	Mesocápsula	62,5	98	53
14 más Uptake Oil		20,8	98	48
14 más Uptake Oil		6,9	98	36
14 más Trycol 5941	Mesocápsula	62,5	98	45
14 más Trycol 5941		20,8	98	40
14 más Trycol 5941		6,9	98	26
15	Mesocápsula	2,3	89	
15		0,8	89	
15 más Uptake Oil	Mesocápsula	2,3	98	91
15 más Uptake Oil		0,8	97	91
Uptake Oil			14	
Trycol 5941			0	
Emery Emgard			0	
Plantas sin tratar			0	

Uptake™ (Dow AgroSciences, LLC); Trycol® 5941 (Cognis Corporation); Emery Emgard (una mezcla 85:15% en peso de Agnique ME 181-u (anteriormente denominada Emery 2301; Cognis Corporation) y Emgard 2033 (Cognis Corporation))

FIGURA 14

Tratamiento	Tasa de herbicida (g IA/Ha)	Tasa aditiva (% v/v)	AVEFA	ALOMY	AMARE	EPHHL	ABUTH	POLCO	CHEAL	VIOAR	STEME
			Ballueca	Cola de zorro	Bledo	Flor de pascua salvaje	Hoja de terciopelo	Trigo sarraceno salvaje	Cenizo común	Trinitaria	Cerastio común
Fluroxipir-meptilo 16B	100 ^c	0	NE	NE	35	20	25 ^a	60 ^b	8	77	33
Fluroxipir-meptilo 16B más Agral 90	100 ^c	0,25	NE	NE	65	70	65 ^a	75 ^b	28	92	80
Fluroxipir-meptilo 16B más CAA	100 ^c	2	NE	NE	40	30	75 ^a	75 ^b	43	94	98

NE = No ensayado; ^a = la tasa de fluroxipir-meptilo es 50 g de IA/Ha; ^b = la tasa de fluroxipir-meptilo es 25 g de IA/Ha; ^c = la tasa de fluroxipir-meptilo es 100 gramos de equivalente ácido/Ha (gea/Ha); Agral 90 (Norac Concepts Inc.); CAA = concentrado de aceite agrícola (Agri-dex, Helena Chemical Co.).